ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 DÉCEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** signale que l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'an, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le lundi 5 janvier 1959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La théorie des résidus sur une variété analytique complexe.* Note de M. **Jean Leray**.

H. Poincaré a défini la *forme-résidu* d'une forme différentielle *fermée*, ayant une singularité polaire d'ordre 1 sur une sous-variété S. Dans l'anneau des formes régulières hors de S, holomorphes ou *non*, nulles sur S′ de toute forme *fermée* φ est cohomologue à des formes ayant sur S des singularités polaires d'ordre 1 ; leurs résidus constituent une classe de cohomologie de S rel. S′ : c'est la *classe-résidu* de φ.

1. Notations. — X est une variété analytique complexe, de dimension complexe l; $S_1, \ldots, S_m, S'_1, \ldots, S'_M, S''$ en sont des sous-variétés analytiques complexes, régulières, de codimension 1, en position générale

$$S = S_1 \cap \ldots \cap S_m; \qquad S' = S'_1 \cup \ldots \cup S'_M.$$

S_i a, près de $y \in S_i$, une équation locale

$$S_i : \quad s_i(x, y) = 0,$$

$s_i(x, y)$ étant une fonction de x, définie et holomorphe près de y; $\operatorname{grd}_x s_i \neq 0$.

Une forme différentielle *régulière* sur X sera une forme extérieure $\varphi(x)$ des différentielles des parties réelles et imaginaires des coordonnées de $x \in X$; ses coefficients seront des fonctions numériques complexes, indéfiniment dérivables, de x. On dit $\varphi(x)$ *fermée* quand $d\varphi = 0$. On dit que $\varphi(x)$, régulière sur $X - S_1$, a une singularité *polaire* d'ordre p sur S_1 quand $s_1(x, y)^p \varphi(x)$ est régulière près de tout point y de S_1.

2. Forme-résidu. — ($m = 1$: $S = S_1$). Soit $\varphi(x)$ une forme *fermée* de $X - S$ ayant sur S *une singularité polaire d'ordre* 1. Alors en chaque point $y \in S$ existent des formes ψ et θ telles que

$$\varphi(x) = \frac{ds(x, y)}{s(x, y)} \wedge \psi(x, y) + \theta(x, y) \qquad \text{pour} \quad dy = 0;$$

la restriction de $\psi(x, y)$ à S ne dépend que de φ et S : c'est une forme *fermée* de S [Poincaré ([4]), de Rham ([5])]; notons-la

$$\text{rés}[\varphi] = \left.\frac{s\varphi}{ds}\right|_S.$$

Si $\varphi = 0$ sur S', alors rés$[\varphi] = 0$ sur S'. Si φ est holomorphe, alors rés$[\varphi]$ est holomorphe; c'est encore vrai, pour $d^0\varphi < l$, si l'on permet à S des points singuliers où $\text{grd}_x s = 0$, $\text{Hessien}_x(s) \neq 0$: rés$[\varphi]$ est la restriction à S de formes holomorphes en ces points : de Rham [6],

Exemple. — Si $\varphi(x) = [f(x, y)/s(x, y)]\, dx_1 \wedge \ldots \wedge dx_l$, $f(x, y)$ étant une fonction de x régulière près de y, alors

$$\text{rés}[\varphi] = f\frac{dx_2 \wedge \ldots \wedge dx_l}{s_{x_1}} = -f\frac{dx_1 \wedge dx_3 \wedge \ldots \wedge dx_l}{s_{x_2}} = \ldots.$$

3. Formule du résidu. — ($m = 1$). Notons $H_c(S, S')$ le groupe d'homologie, à supports compacts et à coefficients entiers, de S relativement à S'. Soit γ un cycle compact de S rel. S'. On peut construire un cycle $\delta\gamma$ de $X - S$ rel. S', fibré par des circonférences enlaçant une fois S, la base de cette fibration étant γ, un point de $\delta\gamma$ et sa projection sur γ appartenant à S' simultanément. δ induit un homomorphisme

$$\delta : \quad H_c(S, S') \to H_c(X - S, S')$$

qui sera nommé *cobord*; en effet, si S' est vide, $H_c(S, S') = H_c(S)$, $H_c(X - S)$ et δ s'identifient aux anneaux de cohomologie de S, de $X - S$ et à l'homomorphisme cobord de la cohomologie à supports compacts ([3]).

On a *la formule du résidu*, où $h(S, S') \in H_c(S, S')$, $\dim h = d^0\varphi - 1$:

$$\int_{\delta h(S, S')} \varphi = 2\pi i \int_{h(S, S')} \text{rés}[\varphi].$$

δ appartient à un triplet exact d'homomorphismes [si S' est vide, *voir* ([3])] :

$$\begin{array}{ccc} H_c(X, S') & & \\ \pi \downarrow & \nwarrow \iota & \\ H_c(S, S') & \xrightarrow{\delta} & H_c(X - S, S') \end{array} \qquad \dim \pi = -2; \quad \dim \iota = 0; \quad \dim \delta = 1$$

ι est induit par l'application identique de $X - S$ dans X; π est induit par l'intersection par S.

$\delta^{-1} h(X - S, S')$ est l'ensemble des classes d'homologie $h(S, S')$ des intersections par S des chaînes de X dont le bord est dans $h(X - S, S')$: on peut donc énoncer la formule du résidu comme l'ont fait Poincaré et de Rham.

4. Définition de la classe-résidu. — $(m = 1)$. Nommons forme de (X, S') toute forme différentielle *régulière* de X, nulle sur S'. L'anneau de cohomologie $H^*(X, S')$ des formes de (X, S'), est l'anneau de cohomologie, à coefficients numériques complexes et à supports arbitraires, de X relativement à S'.

Théorème. — *Soit* $\varphi(x)$ *une forme* fermée *de* $(X - S, S')$; *elle est cohomologue dans* $(X - S, S')$ *à des formes ayant sur* S *des singularités polaires d'ordre* 1; *leurs formes-résidus constituent une classe de cohomologie de* (S, S').

Cette classe est nommée *classe-résidu* de φ et est notée

$$\text{Rés}[\varphi] = \text{Rés}[h^*(X - S, S')],$$

h^* étant la classe de φ. Évidemment

$$\text{rés}[\varphi] \in \text{Rés}[\varphi] \qquad \text{si rés}[\varphi] \text{ existe};$$

$$\int_{\delta h(S, S')} \varphi = 2\pi i \int_{h(S, S')} \text{Rés}[\varphi].$$

Note. — Ce théorème serait faux si l'on remplaçait l'anneau des formes régulières par celui des formes holomorphes.

Note. — Si $l = 1$, nous nommons donc $\text{Rés}[f(x)\,dx]$ les nombres nommés habituellement résidus de f.

Preuve. — Vu les traités de Lefschetz (²) et de Rham (⁷), $H^*(X)$ est le dual de $H_c(X)$. De l'exactitude des triplets d'homologie et cohomologie relative (n° 5), résulte alors que $H^*(X, S')$ est le dual de $H_c(X, S')$. On peut donc définir le triplet δ^*, ι^*, π^* transposé de δ, ι, π :

$$\int_{\delta h} h^* = \int_h \delta^* h^*; \qquad \ldots.$$

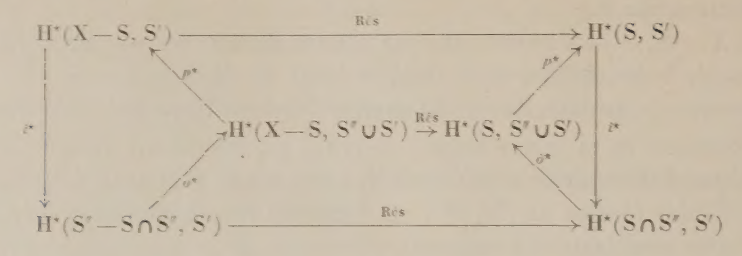
Son exactitude permet de construire π^*, puis δ^* par des opérations de calcul différentiel. Évidemment : $\delta^* = 2\pi i\,\text{Rés}$.

5. Propriétés de la classe-résidu. — $(m = 1)$. $H^*(X - S, S')$ et $H^*(S, S')$ sont des algèbres sur $H^*(X)$ et Rés est un homomorphisme d'algèbre :

$$\text{Rés}[h^*(X - S, S').h^*(X)] = \text{Rés}[h^s(X - S, S')].h^*(X).$$

Notons p^*, i^*, ∂^* le triplet exact de la cohomologie relative : p^* est induit par l'application identique de l'anneau des formes de $(X - S, S'' \cup S')$ ou de $(S, S'' \cup S')$ dans celui de $(X - S, S')$ ou (S, S'); i^* est induit par la restriction

à S''; ∂^* est le cobord. Dans le diagramme



on a les règles de commutation :

$$\text{Rés}\,p^* = p^*\,\text{Rés}, \qquad \text{Rés}\,i^* = i^*\,\text{Rés}, \qquad \text{Rés}\,\partial^* = -\,\partial^*\,\text{Rés}.$$

6. Résidus composés. — $(m > 1)$. En composant les homomorphismes

$$H_c(S, S') \ldots \xrightarrow{\delta} H_c(S_1 \cap \ldots \cap S_i - S_{i+1} \cup \ldots \cup S_m, S') \xrightarrow{\delta} \ldots H_c(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S')$$
$$H^*(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S') \ldots \xrightarrow{\text{Rés}} H^*(S_1 \cap \ldots \cap S_i - S_{i+1} \cup \ldots \cup S_m, S') \xrightarrow{\text{Rés}} \ldots H^*(S, S')$$

on définit le cobord composé δ^m et le résidu composé Rés^m :

$$\delta^m : \quad H_c(S, S') \to H_c(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S');$$
$$\text{Rés}^m : \quad H^*(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S') \to H^*(S, S');$$
$$\int_{\delta^m h} \varphi = (2\pi i)^m \int_h \text{Rés}^m[\varphi];$$

on peut aussi définir rés^m. Ces compositions de δ, Rés et rés sont *associatives* et *anticommutatives* : permuter deux des S_i les change de signe.

7. Cas où $S_1, \ldots, S_m$ ont des équations globales. — Supposons que chaque S_i possède une équation globale près de S :

$$S_i : \quad s_i(x) = 0 \qquad [s_i(x) \text{ holomorphe près de } S].$$

Soit $\varphi(x)$ une forme régulière sur X, telle que

$$d\varphi = 0, \qquad ds_1 \wedge \varphi = 0, \qquad \ldots, \qquad ds_m \wedge \varphi = 0.$$

Alors $\text{Rés}^m(s_1^{-p} \ldots s_m^{-q} \varphi)$ est défini quels que soient les entiers positifs $p, \ldots, q$ et peut s'obtenir par *la construction* ([8]) *de Gelfand et Šilov* ([1]) que voici : il existe des formes ϖ, ϖ_i, ϖ_{ij}, ... $(i, j_{=1}, \ldots, m)$ telles que

$$\varphi = ds_1 \wedge \ldots \wedge ds_m \wedge \varpi,$$
$$d\varpi = ds_1 \wedge \varpi_1 + \ldots + ds_m \wedge \varpi_m,$$
$$d\varpi_{i \ldots j} = ds_1 \wedge \varpi_{i \ldots j1} + \ldots + ds_m \wedge \varpi_{i \ldots jm};$$

de quelque façon qu'on choisisse ces formes, on a sur S :

$$\varpi_{p \ldots q}|_S \in p! \ldots q!\, \text{Rés}^m \left[\frac{\varphi(x)}{s_1^{1+p}(x) \ldots s_m^{1+q}(x)} \right].$$

8. Notation différentielle du résidu. — La construction qui précède suggère la notation suivante, que nous utiliserons ultérieurement : Soit $\omega(x, y)$ une forme de x, définie et *régulière* près de chaque point y de S, *nulle* sur S′, telle que la forme

$$\varphi(x) = \frac{\omega(x, y)}{s_1^{1+p}(x, y) \ldots s_m^{1+q}(x, y)}$$

soit *indépendante* de y et *fermée*; $\text{Rés}^m[\varphi]$ est définie; c'est une *classe de cohomologie* de (S, S′); nous la noterons comme suit :

$$\left.\frac{d^{p+\ldots+q}[\omega(x, y)]}{ds_1(x, y)^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m(x, y)^{1+q}}\right|_{(S, S')} = p! \ldots q! \,\text{Rés}^m\left[\frac{\omega(x, y)}{s_1(x, y)^{1+p} \ldots s_m(x, y)^{1+q}}\right].$$

Si $p = \ldots = q = 0$, $\text{rés}^m[\varphi]$ est définie; c'est une *forme* de S, *nulle* sur S′, appartenant à la classe précédente; nous noterons cette forme

$$\left.\frac{\omega(x, y)}{ds_1(x, y) \wedge \ldots \wedge ds_m(x, y)}\right|_{S} = \text{rés}^m\left[\frac{\omega(x, y)}{s_1(x, y) \ldots s_m(x, y)}\right].$$

(1) Gelfand et Šilov, *Les fonctions généralisées et leurs opérations*, I, 1958, chap. III, § 1, n° 5, p. 261.

(2) S. Lefschetz, *Algebraic Topology*, 1942.

(3) J. Leray, *J. Math. pures et appl.*, 24, 1945, chap. IV, § 1, p. 170; *Comm. Math. Helv.*, 20, 1947, p. 177.

(4) H. Poincaré, *Acta Mathematica*, 9, 1886, p. 321-380.

(5) G. de Rham, *Enseignement mathématique*, 35, 1936, p. 213-228.

(6) G. de Rham, *Comm. Math. Helv.*, 28, 1954, p. 346-352.

(7) G. de Rham, *Variétés différentiables*, 1955.

(8) J'avais moi-même utilisé cette construction, *Congrès math. canadien*, 1955 (Notes miméographiées).

PHYSIOLOGIE. — *Sur la détermination du point cryoscopique du milieu intra-cellulaire du muscle de chien.* Note de MM. **Léon Binet, Pierre Tanret** et Mlle **Madeleine Marquis** (1).

Les méthodes usuellement adoptées par les auteurs contemporains pour la détermination du point cryoscopique du milieu intra-cellulaire du muscle (δ) dérivent de celle qui a été indiquée en 1924 par L. Lapicque (2) pour la détermination de cette valeur dans le suc des milieux végétaux. Les résultats publiés montrent à quel point le principe et les applications de cette méthode paraissent incertains lorsqu'on veut l'utiliser pour l'étude des tissus animaux.

Le présent travail a pour but d'analyser les principales difficultés de ce problème, et de donner, par la comparaison des résultats obtenus par

telles ou telles modifications de la technique, une estimation de la valeur de δ aussi approchée que possible de celle qui existe chez le vivant.

Le principe de la méthode de Lapicque, principe que nous serons conduits à vérifier, est l'établissement d'une égalisation des pressions osmotiques entre les liquides contenus dans un échantillon de tissu et le bain d'eau distillée dans lequel on le plonge. La détermination du Δt de ce bain et du rapport des masses liquidiennes initialement en présence permettent de calculer le Δt initial de l'ensemble des liquides intra-tissulaires. Encore faut-il faire la part des liquides extra-cellulaires nécessairement amenés par l'échantillon de tissu. On peut en faire une estimation par le dosage du Cl que l'ensemble des auteurs admet être contenu quasi-exclusivement dans l'eau des liquides extra-cellulaires, à un taux sensiblement égal à celui qu'il a dans l'eau du plasma. La précision du calcul de δ dépendra donc essentiellement de celle de la lecture du Δt du bain : avec un entraînement suffisant, celui-ci peut être estimé à $\pm$ 0°,005 près. Il y a donc avantage à réduire au minimum le volume de l'eau du bain, pour que l'erreur relative portant sur la mesure de son Δt soit aussi faible que possible. Mais l'on est limité dans cette voie, car l'équilibre osmotique tarde à s'établir si l'échantillon baigne dans un poids d'eau trop faible par rapport à son propre poids. On a fixé par tâtonnements entre 15 et 30 % les valeurs de ce rapport qui paraissent donner l'erreur globale la plus faible. Cette erreur a d'ailleurs été calculée pour chacune de nos expériences.

Cette méthode soulève une série d'objections, notamment :

a. L'isotonie entre le muscle et l'eau qui le baigne met un certain temps pour s'établir;

b. Pendant ce temps joue l'autolyse, et l'équilibre risque de n'être jamais atteint.

Pour juger de l'incidence de ces causes perturbatrices sur le calcul de δ, nous avons comparé deux groupes d'expériences.

I. Dans le premier groupe, la vitesse de diffusion a été rendue aussi grande que possible.

II. Dans le deuxième groupe, on a cherché à inhiber au mieux les processus d'autolyse.

Dans toutes ces expériences, on a prélevé des fragments de muscle de la cuisse sur des animaux vivants endormis au chloralose et à demi saignés. Les fragments de 2 à 3 g sont rapidement nettoyés, essorés et pesés. La durée de ces manipulations est en moyenne de 3 mn.

I. Premier groupe : les échantillons correspondants ont été immédiatement congelés dans l'azote liquide et broyés en poudre fine dans ce milieu.

a. Une partie de cette poudre a été introduite immédiatement dans le

cryoscope avec un volume déterminé d'eau distillée. La durée moyenne de l'immersion a été de 12 mn.

19 mesures portant sur 7 chiens ont donné, pour δ, des valeurs s'étalant entre — 0°,693 et — 0°,939; moyenne, — 0°,816, $\sigma \pm 0,065$; erreur expérimentale moyenne, ± 0°,052.

b. Une autre partie de cette poudre a été mise dans un volume d'eau déterminé et conservé 1 à 2 h à + 4°. Les valeurs de δ, obtenues après ce délai, ne diffèrent pas significativement des valeurs acquises par détermination immédiate.

c. Une autre partie de cette poudre congelée est conservée à — 10° dans des vases fermés. On en prélève des échantillons au bout de 8, 24, 30 et 48 h. La détermination du δ de ces échantillons donne des valeurs qui ne diffèrent pas significativement de celles obtenues par des mesures immédiates : dans ces conditions de conservation l'autolyse ne joue pas.

Ainsi, l'ensemble des mesures cryoscopiques faites sur ce broyat de muscle congelé forme un tout homogène. Sur le groupe de 7 chiens, les 31 mesures faites par ces différentes techniques donnent, pour δ, des valeurs qui restent comprises entre —0°,693 et —0°,939; moyenne, —0°,81, $\sigma \pm 0,057$; erreur expérimentale moyenne, ± 0°,055. Il n'est pas inutile de souligner que l'écart-type et l'erreur expérimentale moyenne ont sensiblement la même valeur. On constate qu'environ 95 % des résultats (29 sur 31) sont compris entre la moyenne ± 2 fois l'erreur expérimentale moyenne. Si donc l'erreur sur le point cryoscopique du bain a pu être, dans certaines expériences, de l'ordre de ± 0°,01, c'est-à-dire le double de l'erreur habituelle, 95 % des résultats se trouvent couverts par les variations aléatoires de cette mesure; de telles variations peuvent donc être en rapport avec celles des mesures cryoscopiques.

d. Une autre partie de la poudre congelée a été centrifugée à 16 000 tours à une température de 0 à 1°. Une certaine quantité de liquide a été recueillie, et son Δt immédiatement déterminé. D'autre part, un poids connu du culot de centrifugation a été mis dans un volume d'eau déterminé conservé à + 4°. On constate que le point cryoscopique de ce bain se stabilise vers la 3e heure. On a donc, provenant d'un même échantillon de poudre congelée, deux mesures cryoscopiques, l'une directe (dans le liquide), l'autre indirecte (émanant du résidu) : elles permettent le calcul du Δt initial des liquides intra-tissulaires, et de là, celui de δ. Le tableau ci-dessous résume les résultats :

	Méthode *a*.	Méthode *d*.
22 avril 1958	— 0°,821	— 0°,870
21 novembre 1957........	— 0,835	— 0,832
2 juillet 1957..........	— 0,812	— 0,821
14 mai 1957.............	— 0,840	— 0,868
3 avril 1957	— 0,792	— 0,760

La convergence des résultats pris deux à deux montre la validité de la méthode indirecte.

II. Les échantillons de ce deuxième groupe ont été traités par la chaleur dans le but d'en inhiber l'autolyse.

a. Certains échantillons ont été placés dans de l'eau distillée, maintenue entre + 66 et + 70° pendant 20 mn, puis conservés à + 4°; le Δt se stabilise entre la 3e et la 6e heure, et reste ensuite sensiblement constant pendant 24 et même 48 h. Mais ceci souffre des exceptions, et l'augmentation progressive des valeurs calculées de $\hat{\delta}$ montre que si ce chauffage a ralenti le processus d'autolyse, il ne les a pas complètement supprimés.

19 valeurs de $\hat{\delta}$, ainsi calculées à partir des muscles des 7 chiens précédents, après 3 à 7 h de bain donnent une valeur moyenne de — 0°,801, $\sigma \pm 0{,}077$, erreur expérimentale moyenne, $\pm$ 0°,044. Les moyennes des valeurs obtenues pour chaque animal, comparées à celles obtenues en opérant sur leurs muscles congelés, ne présentent pas d'écart significatif. Certes, il nous semble, sans pouvoir en donner une démonstration formelle, que cette méthode est moins sûre que celle qui porte sur des muscles congelés, mais elle est incomparablement plus pratique.

b. D'autres échantillons, plongés dans l'eau distillée, ont été chauffés au bain-marie à 100° :

— pour des durées d'immersion de 20 mn, on obtient pour $\hat{\delta}$ des valeurs très fortes, comme si ce chauffage avait entraîné une certaine hydrolyse;

— pour des durées de 5 mn, on obtient des valeurs de $\hat{\delta}$ en général un peu plus faibles que celles trouvées par les méthodes précédentes; mais l'on se trouve parfois en présence d'écarts considérables, et l'irrégularité des résultats rend cette technique suspecte;

— enfin, le chauffage pendant 5 mn au bain-marie bouillant de la poudre congelée placée dans l'eau distillée permet de retrouver à $\pm$ 0°,01 la valeur moyenne trouvée, d'après plusieurs déterminations, sur cette poudre congelée traitée par la méthode I : et cette valeur est stable. On ne peut reprocher à cette technique que les mêmes inconvénients pratiques des méthodes I.

Ainsi, il semble qu'on puisse arrêter l'évolution de l'autolyse :

— soit par congélation à basse température;

— soit par chauffage à 66° pendant 20 mn.

Or, les différentes manipulations demandent un certain temps, et la valeur de $\hat{\delta}$ n'est saisie, dans le cas de la congélation par exemple, que 15 mn environ après le prélèvement sur l'animal. Une autolyse intense a-t-elle pu jouer pendant ce délai et majorer la valeur de $\hat{\delta}$ par rapport à ce qu'elle était dans l'organisme vivant ?

Une telle hypothèse ne peut être absolument exclue, mais nous pouvons formuler contre elle deux objections :

— les mesures de δ faites 20 mn, 1 h, 2 h après l'immersion des échantillons de poudre congelée (I, *b*) ne sont pas significativement différentes;

— l'évolution du Δt des liquides obtenus par centrifugation à 0° de poudre de muscle congelé se fait, à partir de l'obtention de ce liquide, d'une façon approximativement exponentielle. En coordonnées logarithmiques, les valeurs constatées s'alignent selon une droite de pente faible, ce qui montre que l'extrapolation à l'origine n'est pas entachée d'une grave erreur.

Ces faits s'inscrivent contre l'hypothèse d'une autolyse explosive jouant pendant les 15 premières minutes : dans l'état actuel des choses nous avons donc des arguments en faveur de l'hypertonie physiologique des liquides intra-cellulaires du muscle de chien par rapport aux liquides extra-cellulaires.

III. Nous avons cherché à estimer ce qui, dans la pression osmotique de ce liquide intra-cellulaire, revient aux seuls éléments minéraux dissous.

A cet effet, l'échantillon de muscle est incinéré à 500°. Les cendres sont dissoutes dans de l'eau acidulée par ClH. On prend le Δt de cette solution. Or on peut doser la quantité d'acide en excès, considéré comme ClH, et par dosage sur d'autres échantillons du même muscle, la quantité de Cl qu'il contient à l'origine. Le dosage du Cl total dans la solution permet, par soustraction, de connaître la quantité de Cl qui s'est substituée aux anions détruits par l'incinération. On défalque du point cryoscopique de la solution ce qui est dû à l'excès de ClH et au Cl combiné. On obtient un Δt résiduel, qui, corrigé par le rapport eau du muscle/volume total de la solution, permet de calculer le Δt des substances minérales dans l'eau du tissu. Le tableau ci-dessous donne quelques résultats :

	Δt minéral du milieu intra-cellulaire.	Δt du plasma.
2 décembre 1958	— 0°,499	— 0°,595
25 novembre 1958	— 0,497	— 0,595
2 avril 1958	— 0,547	— 0,590
18 février 1958	— 0,505	— 0,585
14 janvier 1958	— 0,585	— 0,595
21 novembre 1957	— 0,53	— 0,580
14 mai 1957	— 0,537	— 0,605
12 décembre 1956	— 0,60	— 0,570
19 avril 1956	— 0,63	— 0,640

Compte tenu de l'erreur cryoscopique que multiplie une dilution de l'ordre de 8, compte tenu aussi des autres erreurs inhérentes aux manipulations chimiques, l'erreur sur le Δt minéral peut être estimée à $\pm$ 0°,06.

Il apparaît ainsi que le Δt minéral des milieux intra-cellulaires du muscle est au maximum du même ordre de grandeur que le Δt plasmatique.

Ainsi, l'on peut conclure que la pression osmotique du liquide intracellulaire est la somme de deux fractions :

— Une « pression osmotique minérale » produite par l'ensemble des substances intra-cellulaires minérales. Si l'on suppose ces substances dissoutes et dissociées dans le liquide intra-cellulaire, la pression osmotique qu'elles y développent est à peu près égale à celle que donnent les substances minérales dissoutes dans le milieu extra-cellulaire;

— Une « pression osmotique organique », liée à des éléments beaucoup plus lentement diffusibles, au moins quand les tissus non broyés ont gardé leur structure cellulaire intacte.

C'est cette pression osmotique organique qui, additionnée à la précédente, rend le milieu intra-cellulaire hypertonique par rapport aux milieux qui l'entourent.

(1) Avec la collaboration technique de M. François Cottenot, Mme Élisabeth Thomas, Mlle Jacqueline Sonolet.

(2) L. Lapicque et J. Chaussin, *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 463-466.

M. **Albert Policard** fait hommage à l'Académie de l'Ouvrage qu'il vient de publier avec M. Charles-Albert Baud (de Genève) sur *Les structures inframicroscopiques normales et pathologiques des cellules et des tissus*.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les deux fascicules suivants : 1° *Charles Mauguin*, 1878-1958, par Jean Wyart ; 2° *Gedenkheft für Edouard Houdremont*, 19 *Mai* 1896-10 *Juni* 1958.

ÉLECTIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Otto Struve** et **Victor Ambartsumian** sont élus Correspondants pour la Section d'Astronomie en remplacement de MM. *Henry Norris Russell* et *Carl Stormer*, décédés.

DÉSIGNATIONS.

M. **Alfred Balachowsky** est désigné en remplacement de M. **Maurice Lemoigne**, empêché, pour représenter l'Académie à la célébration du soixan-

tième anniversaire de la fondation du **Haffkine Institute**, qui aura lieu à Bombay, le 10 janvier 1959.

CORRESPONDANCE.

M. **Camille Arambourg** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Géologie par la mort de M. *Charles Mauguin*.

M. **Emmanuel Fauré-Frémiet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Maurice Caullery*.

MM. **Jean Lecomte** et **Yves Le Grand** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Frédéric Joliot*.

Mme Vve **Achille Urbain** adresse ses remercîments pour la distinction accordée à son Mari.

Mlles **Marthe Bonvallet**, **Claire Chaput**, Mme **Paule Danzé-Corsin**, Mlle **Huguette Delavault**, Mme **Magdelaine Martinet**, Mlle **Simone Pierrisnard**, Mmes **Alberte Pullman**, **Marie-Laure Tardieu-Blot**, MM. **Anatole Abragam**, **Radoslav Andjus**, **Albert Arnulf**, **Nicolas Baganas**, **Daniel Bargeton**, **Jean-Jacques Barré**, **Léon Beaussart**, **Didier Bertrand**, **Serge Bindel**, **Félicien Bœuf**, **André Brunel**, **Pierre Buser**, **Roger Caillat**, **Louis-Maurice Castex**, **Jean Cauchoix**, **René Chambaud**, **Louis Chauvois**, **Claude Chevalley**, **Antonin Collet-Billon**, **Jacques-Yves Cousteau**, **Paul Couteau**, **Jean Cruset**, **Bernard Cuny**, **Gaston Dastugue**, **Roger David**, **Émile Delannoy**, **Jean Delhaye**, **Paul Dell**, **Jean-François Denisse**, **Georges Dubourdieu**, **Jacques Dupin**, **Guy Emschwiller**, **Auguste Ennuyer**, **René Faivre**, **Charles Fehrenbach**, **Paul Fournier**, **Marcel Frèrejacque**, **Jean-Albert Gautier**, **Pierre Girardin**, **André Gougenheim**, **Pierre Grabar**, **Nicolas Grékoff**, **Jean Guérillot**, **Jean Jomain**, **Marc Krasner**, **André Lagarrigue**, **André Lallemand**, **Jean-Jacques Legrand**, **Robert Lévi**, **Paul Lévy**, **Maurice Lys**, **Damien Malé**, **André Martinot-Lagarde**, **Roland Maze**, **Charles Noirot**, **Henri Normant**, **Jean-Claude Pecker**, **Nicolas Perakis**, **Gérard Petiau**, **Bernard Pullman**, **Jean Ravier**, **Guy Rio**, **Anatole Rogozinski**, **Daniel Rousseau**, **Christian Saint-Guilhem**, **Jean Sevestre**, **Émile Stauf**, **Jean Talairach**, **Georges Teissier**, **Fernand Tesson**,

André Thomas, Pierre Tournoux, Émile Traynard, Louis Truffert, Marc Van Lancker, Paul Wernert adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mme Marianne Lambert, MM. Georges Courtès, le Général Commandant l'École polytechnique, le Président de la Fédération française des Sociétés de Sciences naturelles, le Directeur de l'Institut national agronomique, le Président de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, Paul Vayssière, adressent des remerciements pour les subventions qui leur ont été accordées pour leurs recherches ou leurs Bibliothèques.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Observatoire de Paris. Section d'Astrophysique, à Meudon. *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire et catalogue des filaments de la couche supérieure.* Volume II. Fascicule 2 : *Années* 1948-1949-1950. Fascicule 3 : *Années* 1951-1952-1953-1954 ;

2° *La carence magnésienne dans les palmeraies de la Cuvette centrale congolaise*, par Maurice Ferrand ;

3° *William Harvey et le système veineux*, par Louis Chauvois ;

4° Comité des travaux historiques et scientifiques. *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements tenu à Aix et à Marseille en* 1958. Section des sciences. Sous-section de géologie. *Colloque sur le miocène ;*

5° *Beseitigung radioaktiver Abfallsubstanzen*, von Bernhard Philberth ;

6° Académie arménienne des sciences. E. S. Bourounsouzial. *Nekotorye voprosy sinteza elementov radiotekhnitcheskikh oustroïstv.* (*Quelques questions de synthèse des éléments des systèmes de la radiotechnique.*)

7° id. L. V. Mirzoyan. *The Burakan astrophysical Observatory ;*

8° *Tables for Bivariate Osculatory Interpolation over a Cartesian Grid*, by Herbert E. Salzer and Genevieve M. Kimbro ;

9° Lino Iribarren-Celis. *Monagas y Beauperthuy el herœ y el sabio ;*

10° *Studies on some Activities of the Male Accessory Glands, especially the Production of Male Sperm Antagglutin and their Relations to Fertility*, by Jan Erik Kihlström (Thèse, Uppsala) ;

11° *IIIe Réunion interamericana de fitogenetistas, fitopatologos, entomologos y edafologos. Bogota.* 20 *de Junio a* 1° *de Julio de* 1955 ;

12° *Istorija Moskovskogo Ouniversiteta.* 1755-1955. Tomes I et II.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la théorie générale des ensembles partiellement ordonnés.* Note (*) de M. **Mihail Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Premiers principes d'une théorie *algébrique* des ensembles partiellement ordonnés. L'auteur applique les méthodes créées, à propos de la théorie classique de la divisibilité, par Richard Dedekind et dont le développement abstrait aboutit à la théorie des treillis.

1. *Notations.* — 1.1. Ensembles et sous-ensembles sont désignés par des majuscules latines, sauf l'ensemble vide, désigné par O; les lettres I, J désignent toujours des ensembles d'indices. Les majuscules grecques désignent des relations (binaires). Éléments d'ensembles ou de sous-ensembles sont notés par des minuscules latines; le symbole $\{a, b, c, \ldots\}$ signifie l'ensemble non nécessairement dénombrable, dont les éléments sont $a, b, c, \ldots$. Les symboles $\cup$, $\cap$, $\subseteq$, $(\supseteq)$ signifient respectivement union, intersection et inclusion au sens de la théorie générale des ensembles [2]. Dans tout ce qui suit $\mathfrak{T}$ désigne un ensemble partiellement ordonné [1] (par une relation $\geq$ ou $\leq$), donné arbitrairement, une fois pour toutes.

1.2. Soit $X = \{x_i,\ i \in I\} \subseteq \mathfrak{T}$. Je pose : 1° $\vee X = \bigvee_{i\in I} x_i =$ l'ensemble de *tous* les majorants [2] de X; 2° $\wedge X = \bigwedge_{i\in I} x_i =$ l'ensemble de *tous* les minorants [2] de X. En particulier on a $\vee \emptyset = \wedge \emptyset = \mathfrak{T}$. Au cas où $I = \{1, 2, \ldots, n\}$ ($n =$ nombre naturel arbitraire) je pose $x_1 \vee x_2 \vee \ldots \vee x_n$ pour $\vee \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ et $x_1 \wedge x_2 \wedge \ldots \wedge x_n$ pour $\wedge \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$.

1.2.1. En outre je pose (pour $X_i \subseteq \mathfrak{T}$, $i \in I \neq O$) : $\bigvee_{i\in I} X_i = \bigcup_{x_i \in X_i} \left(\bigvee_{i\in I} x_i\right)$ et $\bigwedge_{i\in I} X_i = \bigcup_{x_i \in X_i} \left(\bigwedge_{i\in I} x_i\right)$; en particulier, pour $I = \{1, 2, \ldots, n\}$ ($n =$ nombre naturel arbitraire) j'écris $X_1 \vee X_2 \vee \ldots \vee X_n$ pour $\bigvee_{i\in I} X_i$, etc. Par ailleurs, il faut bien distinguer entre $\bigvee_{i\in I} X_i$ et $\vee \left(\bigcup_{i\in I} X_i\right)$ (1.2.!)

1.3. Je vais indiquer ici, en vue des développements ultérieurs, les principales propriétés des opérations $\vee$, $\wedge$ (1.2, 1.2.1). Ces opérations ne sont pas toujours *universelles*, ni toujours *univoques*, ni *finitaires* non plus. En outre : I. *Pour chaque couple* $a, b \in \mathfrak{T}$ *on a* $a \vee b = b \vee a$ ($a \wedge b = b \wedge a$); II. *Si* $I = \bigcup_{i\in J} I_j$ *alors* $\bigvee_{j\in J}\left(\bigvee_{i\in I_j} a_i\right) = \bigvee_{i\in I} a_i \left(\bigwedge_{j\in J}\left(\bigwedge_{i\in I_j} a_i\right) = \bigwedge_{i\in I} a_i\right)$ *pour tous les* $a_i \in \mathfrak{T}$, $i \in I$

(*cf.* les notations de 1.2.1!); II'. *On a*

$$(a\vee b)\vee c = a\vee(b\vee c) = a\vee b\vee c \quad ((a\wedge b)\wedge c = a\wedge(b\wedge c) = a\wedge b\wedge c)$$

pour tous les $a, b, c\in\mathfrak{P}$; III. *Pour* $A\subseteq\mathfrak{P}$ *tel que* $A\neq\emptyset\neq\bigvee A$ ($A\neq\emptyset\neq\bigwedge A$) *on a* $d\in\bigvee A$ ($m\in\bigwedge A$) *si et seulement si* $d\wedge a = a\wedge a$ ($m\vee a = a\vee a$) *pour tous les* $a\in A$; IV. *On a* $(\bigvee A)\cap(\bigwedge A)\neq\emptyset\neq A\subseteq\mathfrak{P}$ *si et seulement si* $A=\{a\}$ *et alors* $(a\vee a)\cap(a\wedge a)=\{a\}$ *pour chaque* $a\in\mathfrak{P}$; V. *Pour tous les* $a, b\in\mathfrak{P}$ *on a* $(a\vee a)\vee b = a\vee b$ ($(a\wedge a)\wedge b = a\wedge b$); VI. *Pour* $a, b\in\mathfrak{P}$ *on a* $a\geq b$ *si et seulement si* $a\vee b = a\vee a$ ($a\wedge b = b\wedge b$). La démonstration de ces propriétés est presque triviale.

2. *Définitions.* — 2.1. J'appelle *relation de divisibilité* dans $\mathfrak{P}$, toute relation *binaire* Υ reliant certains *éléments* $d\in\mathfrak{P}$ à certains *sous-ensembles* $A\subseteq\mathfrak{P}$, telle que $d\Upsilon A$ (lire : d est Υ-*diviseur* de A) entraîne $\bigvee A\neq\emptyset$ et $d\in\bigvee A$. Par la dualité ([1]), j'appelle *relation de multiplicabilité* dans $\mathfrak{P}$, toute relation *binaire* Σ reliant certains *éléments* $m\in\mathfrak{P}$ à certains *sous-ensembles* $B\subseteq\mathfrak{P}$, telle que $m\Sigma B$ entraîne $\bigwedge B\neq\emptyset$ et $m\in\bigwedge B$.

Je vais désigner par $\mathcal{D}(\mathfrak{P})$ et $\mathcal{M}(\mathfrak{P})$ l'ensemble de toutes les relations de divisibilité et de multiplicabilité dans $\mathfrak{P}$, respectivement.

2.2. *Exemple* 1. — Les relations $\Delta_{\mathfrak{D}}$, $M_{\mathfrak{D}}$ définies par : $d\Delta_{\mathfrak{D}}A$ (lire $d\in\mathfrak{P}$ est *diviseur dédékindien* de $A\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $d\in(d\wedge u)\cap(\bigvee A)$ pour chaque $u\in\bigvee A$; $mM_{\mathfrak{D}}B$ (lire : $m\in\mathfrak{P}$ est *multiple dédékindien* de $B\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $m\in(m\vee v)\cap(\bigwedge B)$ pour chaque $v\in\bigwedge B$. On y reconnaît aisément le « p. g. c. d. » et le « p. p. c. m. ».

Exemple 2. — Les relations $\Delta_{\mathcal{H}}$, $M_{\mathcal{H}}$ définies par : $d\Delta_{\mathcal{H}}A$ (lire : $d\in\mathfrak{P}$ est *diviseur hausdorffien* de $A\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $(d\wedge d)\cap(\bigvee A)=\{d\}$; $mM_{\mathcal{H}}B$ (lire : $m\in\mathfrak{P}$ est *multiple hausdorffien* de $B\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $(m\vee m)\cap(\bigwedge B)=\{m\}$. *Cf.* aussi les travaux ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7]).

Exemple 3. — Les relations $\Delta_{\mathcal{R}}$, $M_{\mathcal{R}}$ définies par : $d\Delta_{\mathcal{R}}A$ (lire : $d\in\mathfrak{P}$ est *diviseur rieszien* de $A\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $d\in\bigvee A$ et $(d\wedge u)\cap(\bigvee A\neq\emptyset$ pour chaque $u\in\bigvee A$; $mM_{\mathcal{R}}B$ (lire : $m\in\mathfrak{P}$ est *multiple rieszien* de B) signifie $m\in\bigwedge B$ et $(m\vee v)\cap(\bigwedge B)\neq\emptyset$ pour chaque $v\in\bigwedge B$.

Exemple 4. — Les relations $\Delta^{\vee}$ et $M^{\wedge}$ définies par : $d\Delta^{\vee}A$ (lire : $d\in\mathfrak{P}$ est *diviseur filtrant* de $A\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $d\in\bigvee A$ et $(d\vee u)\cap(\bigvee A)\neq\emptyset$ pour chaque $u\in\bigvee A$: $mM^{\wedge}B$ (lire : $m\in\mathfrak{P}$ est *multiple filtrant* de $B\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $m\in\bigwedge B$ et $(m\wedge v)\cap(\bigwedge B)\neq\emptyset$ pour chaque $v\in\bigwedge B$.

Exemple 5. — Soient $\mathfrak{d}$, $\mathfrak{m}$ deux fonctions aux arguments et aux valeurs dans l'ensemble des parties de $\mathfrak{P}$ et telles que $\mathfrak{d}(X)\subseteq\bigvee X$ et $\mathfrak{m}(X)\subseteq\bigwedge X$ pour chaque $X\subseteq\mathfrak{P}$. Je définis alors : $d\Upsilon^{\mathfrak{d}}A$ ($d\in\mathfrak{P}$, $A\subseteq\mathfrak{P}$) si et seulement si $\bigvee A\neq\emptyset$, $d\in\bigvee A$ et $d\in\mathfrak{d}(A)$; par la dualité : $m\Sigma^{\mathfrak{m}}B$ ($m\in\mathfrak{P}$, $B\subseteq\mathfrak{P}$) si et seulement si $\bigwedge B\neq\emptyset$, $m\in\bigwedge B$ et $m\in\mathfrak{m}(B)$. *Il importe, du reste, de remarquer que toute relation* $\Upsilon\in\mathcal{D}(\mathfrak{P})$ *et toute relation* $\Sigma\in\mathcal{M}(\mathfrak{P})$ *peut être obtenue de cette manière.*

Exemple 6. — Les relations Δ, M définies par : $d\Delta A$ (lire : $d\in\mathfrak{P}$ est *diviseur* de $A\subseteq\mathfrak{P}$) signifie $\bigvee A\neq\emptyset$ et $d\in\bigvee A$; mMB (lire : $m\in\mathfrak{P}$ est *multiple* de

$B \subseteq \mathfrak{T}$) signifie $\bigwedge B \neq \emptyset$ et $m \in \bigwedge B$. J'appellerai *discrètes* les relations Δ (de divisibilité) et M (de multiplicabilité) définies de la sorte; bien que triviales, leur rôle dans cette théorie est considérable.

2.3 Les relations $\Upsilon \in \mathcal{D}(\mathfrak{T})$, $\Sigma \in \mathcal{M}(\mathfrak{T})$ se laissent ordonner moyennant les définitions naturelles que voici : 1° *On a* $\Upsilon' \leq \Upsilon$ $(\Upsilon, \Upsilon' \in \mathcal{D}(\mathfrak{T}))$ *si et seulement si* $d\Upsilon' A$ *entraîne* $d\Upsilon A$ $(d \in \mathfrak{T}, A \subseteq \mathfrak{T})$; 2° *On a* $\Sigma' \leq \Sigma$ $(\Sigma, \Sigma' \in \mathcal{M}(\mathfrak{T}))$ *si et seulement si* $m\Sigma' B$ *entraîne* $m\Sigma B$ $(m \in \mathfrak{T}, B \subseteq \mathfrak{T})$. Par rapport à ces relations d'ordre (partiel) $\mathcal{D}(\mathfrak{T})$ et $\mathcal{M}(\mathfrak{T})$ sont des algèbres de Boole moyennant les définitions ordinaires de $\cup$ et $\cap$: $d\left(\bigcup_{i \in I} \Upsilon_i\right) A$ signifie $d\Upsilon_{i_0} A$ pour *au moins* un $i_0 \in I$; et $d\left(\bigcap_{i \in I} \Upsilon_i\right) A$ signifie $d\Upsilon_i A$ pour *tous* les $i \in I$ $(d \in \mathfrak{T}, A \subseteq \mathfrak{T})$, etc. C'est ainsi qu'on a par exemple : $\Delta_\Phi \leq \Delta_0 \leq \Delta_{\mathcal{K}} \leq \Delta$, $\Delta_0 \leq \Delta_{\mathcal{R}} \leq \Delta$, $\Delta_{\mathcal{K}} \cap \Delta_{\mathcal{R}} = \Delta_0$, etc. Ici $\Delta^{\emptyset}$ est le *premier élément* de $\mathcal{D}(\mathfrak{T})$ défini par $\mathfrak{d}_\Phi(X) = \emptyset$ pour chaque $X \subseteq \mathfrak{T}$ *voir* 2.2, exemple 5.

2.4. Je dirai que deux relations Υ, Σ $(\Upsilon \in \mathcal{D}(\mathfrak{T}), \Sigma \in \mathcal{M}(\mathfrak{T}))$ sont *duales* l'une de l'autre lorsqu'on a : 1° $d\Upsilon A$ $(d \in \mathfrak{T}, A \subseteq \mathfrak{T})$ *équivaut à* $\tilde{d}\Sigma\tilde{A}$ *dans le dual* (¹) $\tilde{\mathfrak{T}}$ *de* $\mathfrak{T}$; 2° $m\Sigma B$ $(m \in \mathfrak{T}, B \subseteq \mathfrak{T})$ *équivaut à* $\tilde{m}\Upsilon\tilde{B}$ *dans* $\tilde{\mathfrak{T}}$. Et tout couple (Υ, Σ) tel que $\Upsilon \subseteq \mathcal{D}(\mathfrak{T})$ et $\Sigma \in \mathcal{M}(\mathfrak{T})$ soient duales l'une de l'autre, sera dit *autodual*. Tels sont, par exemple, les couples (Δ_0, M_0), $(\Delta_{\mathcal{K}}, M_{\mathcal{K}})$, $(\Delta_{\mathcal{R}}, M_{\mathcal{R}})$, (Δ, M) définis dans 2.2.

La notion de structure divisionnaire d'un ensemble partiellement ordonné, que je vais introduire dans ce qui suit joue dans cette théorie un rôle comparable, en quelque sorte, à celui que la notion de structure topologique joue dans les espaces abstraits.

2.5. Je dirai que l'ensemble $\mathfrak{T}$ est muni d'une *structure divisionnaire analytique* par rapport au couple Υ, Σ (*non nécessairement autodual*! 2.4) $\Upsilon \in \mathcal{D}(\mathfrak{T})$, $\Sigma \in \mathcal{M}(\mathfrak{T})$, lorsque les axiomes suivants sont vérifiés : SD 1. *Pour chaque couple* $a, b \in \mathfrak{T}$ *tel que* $a _ b$, *il existe des éléments* $d, m \in \mathfrak{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$; $SD\,2_1$. *Pour tous les* $a, b, d, m, x \in \mathfrak{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $x \in d/m$, *il existe un* $a_1 \in \mathfrak{T}$ *tel que* $d \geq a_1\Upsilon\{x, a\}$; SD 2′. *Pour tous les* $a, b, d, m, x \in \mathfrak{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $x \in d/m$, *il existe un* $a' \in \mathfrak{T}$ *tel que* $m \leq a'\Sigma\{x, a\}$. [Par (u/v) — $u, v \in \mathfrak{T}$, $u \geq v$ — on entend ici le *quotient* de u par v cela veut dire, comme à l'ordinaire (¹), l'ensemble de tous les $x \in \mathfrak{T}$ tels que $u \geq x \geq v$].

De même, je dirai que $\mathfrak{T}$ est muni d'une *structure divisionnaire synthétique* par rapport au couple Υ, Σ (non nécessairement autodual!) lorsque *à côté de l'axiome* SD 1 *ci-dessus*, les deux axiomes suivants sont aussi en puissance : $SD\,2_2$. *Pour tous les* $a, b, d, m, a_1, b_1 \in \mathfrak{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $a_1 \in d/a$, $b_1 \in d/b$, *il existe un* $m_1 \in \mathfrak{T}$ *tel que* $m \leq m_1\Sigma\{a_1, b_1\}$; SD 2″. *Pour tous les* $a, b, d, m, a', b' \in \mathfrak{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $a' \in a/m$, $b' \in b/m$, *il existe un* $d' \in \mathfrak{T}$ *tel que* $d \geq d'\Upsilon\{a', b'\}$.

2.5.1. Or, chaque ensemble partiellement ordonné $\mathfrak{T}$ peut être muni d'une structure divisionnaire à la fois analytique et synthétique; c'est notamment celle-là qui est définie par le couple Δ, M (2.2, exemple 6) et que j'appellerai la structure divisionnaire *discrète* de $\mathfrak{T}$.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) G. Birkhoff, *Lattice Theory*, revised edition, New-York, 1948,

(2) N. Bourbaki, *Théorie des ensembles* (fasc. de rés.), Paris, Hermann, 1939.

(3) M. Benado, *Czechosl. Math. J.*, 5, (80), cahier 3, 1955, p. 308-344.

(4) M. Benado, *Bemerkungen zur Theorie der Vielverbände* IV (*über die Möbius'sche Funktion*), manuscrit.

(5) M. Benado, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2553.

(6) M. Benado, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 863.

(7) Ben Dushnik, *Michigan Math. J.*, 2, cahier 1, 1953, p. 27-31.

TOPOLOGIE. — *Sur le plongement des espaces fibrés.*

Note de M. **Carlos A. A. de Carvalho**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note fait suite à deux Notes antérieures (1). On utilise les relations entre les classes de Smith et les classes caractéristiques pour obtenir des conditions nécessaires pour le plongement d'un espace fibré dans un autre espace fibré. Dans le cas des variétés (différentiables) compactes on retrouve le théorème de Whitney (2) ainsi que les conditions de Thom-Wu (3).

Soient (E_1, φ_1, B_1) et (E'_2, φ'_2, B_1) deux espaces fibrés, localement triviaux, de fibres respectives F_1 et F_2. Tous les espaces sous considération sont supposés séparés et connexes par arcs. Nous dirons que (E_1, φ_1, B_1) peut être plongé (topologiquement) dans (E'_2, φ'_2, B_1) s'il existe une application continue $f : E_1 \to E'_2$ telle que, pour chaque $x \in B_1$, $f\varphi_1^{-1}(x)$ soit un sous-ensemble fermé de $\varphi_2'^{-1}(x)$. En utilisant le procédé fonctoriel de (1) on construit à partir de (E_1, φ_1, B_1) l'espace fibré $(\tilde{E}^p_{1*}, \tilde{\varphi}^p_{1*}, B_1)$ et à partir de (E'_2, φ'_2, B_1) on construit l'espace fibré $(\tilde{E}'^p_{2*}, \varphi'^p_{2*}, B_1)$. Il est évident que l'application f donne une application $\tilde{f}^p_* : \tilde{E}^p_{1*} \to \tilde{E}'^p_{2*}$ qu'on obtient comme restriction de $f^p : E^p_1 \to E'^p_2$ à $\tilde{E}^p_{1*}$. Par passage aux quotients on obtient une application $\tilde{f}^{[p]}_* : \tilde{E}^{[p]}_{1*} \to \tilde{E}'^{[p]}_{2*}$ dont la restriction à la fibre est une application $\tilde{f}'^{[p]}_* : F^{[p]}_{1*} \to F^{[p]}_{2*}$. On sait que $(\tilde{f}^{[p]}_*)^* \, {}^{E'_2}_{F_2}\mathrm{Sm}^k_p = {}^{E_1}_{F_1}\mathrm{Sm}^k_p$ [resp. $(\tilde{f}'^{[p]}_*)^* \, {}^{F_2}\mathrm{Sm}^k_p = {}^{F_1}\mathrm{Sm}^k_p$]. Toujours avec la même notation de (1) on a les inégalités entre les indices : ${}^{E_1}_{F_1}I_{(p)} \leqq {}^{E'_2}_{F_2}I_{(p)} \leqq$ [resp. ${}^{F_1}I_{(p)} \leqq {}^{F_2}I_{(p)}$].

Supposons que l'espace (E_1, φ_1, B_1) avec ${}^{F_1}I_2 = N^1_2$ et $\tilde{\varphi}^{[2]}_{1*} = \psi_1$ ainsi que l'espace (E'_2, φ'_2, B_1) avec ${}^{F_2}I_2 = N^2_2$ et $\tilde{\varphi}^{[2]}_{2*} = \psi'_2$ satisfont aux hypothèses du théorème 1 de (1). On peut alors écrire pour ces deux espaces des formules analogues à la formule (1) de (1). Par itération par rapport au cup-produit

sur la formule relative à l'espace (E_1, φ_1, B_1) on a, pour tout $m \geqq N_2^1$, la formule

$$(5) \qquad {}^{E_1}_{F_1}\mathrm{Sm}_2^m = \sum_{0 \leqq k < N_2^1} \psi_1^* P_j^{N_2^1 - k}(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) \cup {}^{E_1}_{F_1}\mathrm{Sm}_2^k,$$

où les $P_j^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) \in H^{k+j}(B_1, Z_2)$ pour $0 \leqq k < N_2^1$ et $j = m - N_2^1$ sont des polynomes dans les classes $X_{1,2}^i \in H^i(B_1, Z_2)$ que j'ai appelés de classes caractéristiques. En particulier

$$P_0^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) = X_{1,2}^k \qquad \text{et} \qquad P_1^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) = X_{1,2}^{k+1} + X_{1,2}^1 \cup X_{1,2}^k$$

(avec la convention $X_{1,2}^i = 0$ pour $i > N_2^1$).

Maintenant on applique à la formule relative à l'espace (E_2', φ_2', B_1) l'homomorphisme $(\tilde{f}_*^{[2]})^* : H^q(\tilde{E}_{2*}^{[2]}, Z_2) \to H^q(\tilde{E}_{1*}^{2}, Z_2)$. $(\tilde{f}_*^{[2]})^*$ composé avec l'homomorphisme $\psi_2'^*$ induit par la projection ψ_2' donne l'homomorphisme (injectif) ψ_1^*. Soit $N = N_2^2 - N_2^1 \geqq 1$. En utilisant la formule (5) on obtient, pour tout $1 \leqq k \leqq N_2^1$, la condition

$$(6) \qquad X_{2,2}'^{N+k} + \sum_{1 \leqq j \leqq N} X_{2,2}'^j \cup P_{N-j}^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) = P_N^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}),$$

où les $X_{2,2}'^i$ pour $1 \leqq i \leqq N_2^2$ sont les classes caractéristiques de (E_2', φ_2', B_1).

Soit (E_2, φ_2, B_2) un autre espace fibré, localement trivial, de fibre F_2. Nous dirons que (E_1, φ_1, B_1) peut être plongé dans (E_2, φ_2, B_2) s'il existe une application continue $g : B_1 \to B_2$ telle que (E_1, φ_1, B_1) puisse être plongé dans l'espace fibré induit de (E_2, φ_2, B_2) par l'application g. Supposons que cet espace fibré induit coïncide avec (E_2', φ_2', B_1) et soit $g' : E_2' \to E_2$ la correspondante application canonique. Par passage aux espaces $(\tilde{E}_{2*}^{[2]}, \tilde{\varphi}_{2*}^{[2]}, B_2)$ et $(\tilde{E}_{2*}'^{[2]}, \tilde{\varphi}_{2*}'^{[2]}, B_1)$, l'application $\tilde{g}_*'^{[2]} : \tilde{E}_{2*}'^{[2]} \to \tilde{E}_{2*}^{[2]}$ est une application équivariante par rapport aux opérations de $\Pi \approx Z_p$ sur $\tilde{E}_{2*}'^2$ et sur $\tilde{E}_{2*}^2$. On a donc

$$(\tilde{g}_*'^{[2]})^* \, {}^{E_2}_{F_2}\mathrm{Sm}_{(2)}^k = {}^{E_2'}_{F_2}\mathrm{Sm}_{(2)}^k \qquad \text{et} \qquad \psi_2'^* g^* = (\tilde{g}_*'^{[2]})^* \psi_2^* \qquad \text{où} \quad \psi_2 = \tilde{\varphi}_{2*}^{[2]}.$$

Comme (E_2', φ_2', B_1) [et donc (E_2, φ_2, B_2)] satisfait aux hypothèses du théorème 1 de [1], la formule (1) de [1] relative à (E_2, φ_2, B_2) se transforme dans la formule (1) relative (E_2', φ_2', B_1) par l'application de l'homomorphisme $(\tilde{g}_*'^{[2]})^*$. Ceci donne la relation $X_{2,2}'^k = g^* X_{2,2}^k$ pour $1 \leqq k \leqq N_2^2$ entre les classes caractéristiques.

On sait [1] que si $F_1 = R^n$ le groupe de structure étant $O(n)$ [resp. $F_2 = R^m$ avec groupe de structure $O(m)$] alors les classes $X_{1,2}^k$ (resp. $X_{2,2}^k$) sont les classes caractéristiques de Stiefel-Whitney $W_{1,2}^k$ (resp. $W_{2,2}^k$). Supposons que B_1 est une variété (différentiable) V^n et que B_2 est réduite à un point. Dire que V^n est immersible dans R^m est équivalent à dire que l'espace fibré tangent $E_1 = T(V^n)$ peut être plongé dans l'espace fibré (trivial) $E_2 = R^m$. La

formule (6) se réduit alors à $P^k_{m-n}(W^1_{1,2}, \ldots, W^n_{1,2}) = 0$ pour $1 \leq k \leq n$. En utilisant les classes duales on obtient les conditions de Whitney [2].

Supposons maintenant que l'espace (E_1, φ_1, B_1) avec ${}^{F_1}I_p = 2N^1(p-1)$ et $\tilde{\varphi}^{[p]}_{1*} = \psi_1$ ainsi que l'espace (E_2, φ_2, B_2) avec ${}^{F_2}I_p = 2N^2(p-1)$ et $\tilde{\varphi}^{[p]}_{2*} = \psi_2$, satisfont aux hypothèses du théorème 3 de [1]. Soit $k_p = 2k(p-1)$ pour chaque entier k. Un raisonnement tout à fait analogue permet d'énoncer le :

Théorème. — *Soient* (E_1, φ_1, B_1) *et* (E_2, φ_2, B_2) *deux espaces fibrés localement triviaux, de fibres respectives* F_1 *et* F_2. *Supposons qu'ils satisfont aux hypothèses du théorème* 3 *de* [1]. *Soit* $N^1_p = 2N^1(p-1)$ [*resp.* $N^2_p = 2N^2(p-1)$] *l'indice de la fibre* F_1 (*resp.* F_2). *Soient* $X^{i_p}_{1,p}$ *pour* $1_p \leq i_p \leq N^1_p$ (*resp.* $X^{i_p}_{2,p}$ *pour* $1_p \leq i_p \leq N^2_p$) *les classes caractéristiques de* (E_1, φ_1, B_1) [*resp.* (E_2, φ_2, B_2)]. *Si* (E_1, φ_1, B_1) *peut être plongé dans* (E_2, φ_2, B_2) *alors on a, pour tout* $1_p \leq k_p \leq N^1_p$,

$$(7) \qquad g^* X^{N_p+k_p}_{2,p} + \sum_{1_p \leq j_p \leq N_p} g^* X^{j_p}_{2,p} \cup P^{k_p}_{N_p - j_p}(X^{1_p}_{1,p}, \ldots, X^{N^1_p}_{1,p}) = P^{k_p}_{N_p}(X^{1_p}_{1,p}, \ldots, X^{N^1_p}_{1,p})$$

où $N_p = N^2_p - N^1_p \geq 1_p$ et où $g^* : H^q(B_2, Z_p) \to H^q(B_1, Z_p)$ est l'homomorphisme induit par l'application $g : B_1 \to B_2$. En particulier, si $N^2_p = N^1_p$ alors $X^{k_p}_{1,p} = g^* X^{k_p}_{2,p}$ pour tout $1_p \leq k_p \leq N^1_p$.

D'après le théorème 4 de [1], si $F_1 = R^{2n}$ le groupe de structure étant $SO(2n)$ [resp. $F_2 = R^{2m}$ avec groupe de structure $SO(2m)$] alors les classes $X^{k_p}_{1,p}$ (resp. $X^{k_p}_{2,p}$) sont les classes de Wu, $Q^{k_p}_{1,p}$ (resp. $Q^{k_p}_{2,p}$). Soit V^n une variété (différentiable) compacte orientable. Supposons que B_1 est la diagonale Δ de $V^n \times V^n$ et que B_2 est couple de points. L'immersion de V^n dans R^m est équivalente au plongement de l'espace fibré E_1 obtenu comme somme de Whitney $T(V^n) \oplus T(V^n)$ dans l'espace fibré (trivial) $E_2 = R^m \times R^m$. La formule (7) se réduit alors à $P^{k_p}_{m_p - n_p}(Q^{1_p}_{1,p}, \ldots, Q^{n_p}_{1,p}) = 0$. En utilisant les classes duales on obtient les conditions de Thom-Wu [3].

[1] Carlos A. A. de Carvalho, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1947 et 2081.

[2] R. Thom, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182.

[3] Wen-tsu Wu, Cours à l'Institut H. Poincaré, 1958.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Résolution du problème de Dirichlet par la méthode des différences finies.* Note (*) de M. **Walter Littman**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Nous remplaçons le problème de Dirichlet relatif à un opérateur différentiel elliptique (d'ordre $2m$) et à un ouvert borné Ω de R^N par une suite de problèmes aux différences finies, ayant, sous des conditions convenables, des solutions qui convergent vers la solution du problème de Dirichlet.

1. Soit Ω un ouvert borné dans R^N avec frontière $\dot{\Omega}$. Pour les définitions des normes $|\ \ |_k$, des produits hermitiens $(\ \ )_k$, et des espaces $C^k(\Omega)$, $C_0^k(\Omega)$, $\mathring{H}_k(\Omega)$, etc., *voir* (1). Les dérivées sont prises au sens des distributions. Nous considérons le problème de Dirichlet (généralisé) relativement à Ω et à l'opérateur fortement elliptique [*voir* (1) $L = \sum_{|\alpha|,|\beta|\leq m} (-1)^m D^\alpha a_{\alpha\beta}(x) D^\beta$ avec, pour plus de simplicité, données de Dirichlet nulles. Nous cherchons donc $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ tel qu'on ait, pour toute $v \in \mathring{H}_m$:

$$B[v, u] \equiv \sum_{|\alpha|,|\beta|\leq m} (D^\alpha v, a_{\alpha\beta}(x) D^\beta u)_0 = (v, f)_0.$$

Plongeons le domaine Ω dans un cube, que, pour plus de simplicité, nous supposons être le cube $Q: 0 \leq x_i \leq 1$ $(1 \leq i \leq N)$. Appelons G_k^n l'espace vectoriel [de dimension finie $j = j(n, k, \Omega)$] engendré par les fonctions caractéristiques des cubes de la $n^{\text{ième}}$ subdivision, nulles en tout point dont la distance à $\complement\Omega$ est $\leq k.2^{-n}$. Posons $h = 2^{-n}$ et

$$(D_{n,i}\varphi)(x) = h^{-1}\left[\varphi\left(x_1, \ldots, x_i + \frac{h}{2}, \ldots, x_n\right) - \varphi\left(x_1, \ldots, x_i - \frac{h}{2}, \ldots, x_n\right)\right],$$

d'où les définitions évidentes de D_n^α, $L_n = \sum (-1)^m D_n^\alpha a_{\alpha\beta}(x) D_n^\alpha$, etc. Ainsi $|\varphi|_{n,m} \equiv \sum_{0\leq|\alpha|\leq m} |D_n^\alpha \varphi|_0^2$. Étant donnée $u \in G_n^{m+2}$, $L_n u \sim f$ signifiera $(L_n^* v, u)_0 = (v, f)_0$ pour tout $v \in G_n^{m+2}$.

2. Théorème 1. — *Il existe une constante $\lambda_0 \geq 0$ telle que, pour toute $f \in L^2(\Omega)$, tout entier $n \geq 1$ et tout $\lambda \geq \lambda_0$, il y ait un élément unique u_n de G_n^{m+2} vérifiant $(L_n + \lambda)u_n \sim f$. Si $n \to \infty$, u_n converge, dans $L^2(\Omega)$, vers $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ vérifiant $(L + \lambda)u = f$.*

De plus, (i) les $D_n^\alpha u_n$ convergent vers $D^\alpha u$ dans $L^2(\Omega)$, fortement si $|\alpha| \leq m - 1$ et faiblement si $|\alpha| = m$. (ii) Pour tout entier $k \geq 0$ il existe un entier r tel que, si $f \in H_r(\Omega)$, alors $u \in C^k(\Omega)$ et les $D_n^\alpha u_n$ tendent vers $D^\alpha u$ uniformément sur tout compact de Ω.

Théorème 2. — *Si $Lu = 0$, $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$, implique $u = 0$, alors pour tout $f \in L^2(\Omega)$ il existe un entier $n_0 > 0$ tel que, pour tout $n \geq n_0$, il y ait un $u_n \in G_n^{m+2}$, unique, vérifiant $L_n u_n \sim f$. Si $n \to \infty$, u_n converge vers $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ vérifiant $Lu = f$, et les deux dernières parties* (i) *et* (ii) *du théorème* 1 *sont vraies.*

Théorème 3. — *Pour que λ_* soit valeur propre [au sens de $\mathring{H}_m(\Omega)$] de L, il suffit (et il faut, si L est formellement auto-adjoint) qu'il y ait une suite $\{\lambda_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots)$ convergeant vers λ_*, telle que, pour chaque i, λ_i soit valeur propre de L_{n_i} (au sens de $G_{n_i}^{m+2}$), avec $n_i \to \infty$.*

3. Lemme 1. — (Inégalité de Gårding pour les différences finies). — *Il existe*

deux constantes $\lambda_0 \geq 0$, $c > 0$, telles qu'on ait pour tout $\lambda \geq \lambda_0$, tout entier $n \geq 1$, et tout $\varphi \in G_n^{m+2}$,

$$\mathrm{Re}[(L_n^* - \lambda)\varphi, \varphi] \geq c|\varphi|_{n,m}.$$

Lemme 2. — *Si pour tout $i = 1, 2, \ldots$, $v_i \in G_{n_i}^{m+2}$ ($n_i \to \infty$) et si les $|v_i|_{n_i,m}$ sont bornés, il existe $v \in H_m$ et une suite $\{i_r\}$ d'entiers ≥ 1, tels que $D^\alpha_{n_{i_r}} v_{i_r}$ converge dans $L^2(\Omega)$ vers $D^\alpha v$, fortement si $|\alpha| \leq m - 1$ et faiblement si $|\alpha| = m$.*

4. *Démonstration du théorème* 1. — Trouver $u_n \in G_n^{m+2}$ vérifiant $L_n u_n + \lambda u_n \sim f$ consiste à résoudre j équations linéaires à j inconnues.

Pour $\lambda \geq \lambda_0$ le déterminant du système est $\neq 0$ (lemme 1) et donc $L_n u_n \sim f$ a toujours une solution unique. En autre, $|u_n|_{n,m} \leq K|f|_0$. Pour f fixée, il existe une sous-suite u_{n_q} tendant vers $u \in \dot{H}_m(\Omega)$ dans $L^2(\Omega)$ (lemme 2). Soit $v \in C_0^\infty(\Omega)$ et $v_q \in G_{n_q}^{m+2}$ telle que $D^\alpha_{n_q} v_q \to D^\alpha v$ uniformément si $|\alpha| \leq 2m$. On a $(L^*_{n_q} v_q + \lambda v_q, u_{n_q})_0 = (v_q, f)_0$ et, par passage à la limite suivant q, $(L^* v + \lambda v, u)_0 = (v, f)$ pour toute $v \in C_0^\infty(\Omega)$; ainsi u est solution faible de $(L + \lambda)u = f$. L'inégalité de Gårding (qui est valable pour $\lambda \geq \lambda_0$) montre que cet élément u de $H_m(\Omega)$ est unique. Alors la suite originale $\{u_n\}$ doit aussi converger vers u. La propriété (i) découle du lemme 2; (ii) se démontre par des méthodes analogues à celles qui permettent de prouver la régularité dans Ω des solutions faibles.

Démonstration du théorème 2. — Si pour tout $f \in L^2(\Omega)$ il y a un entier n_0 tel que $L_n u_n \sim f$ a une solution pour $n > n_0$ et $|u_n|_{n,m} < K$, on peut refaire le raisonnement de la preuve du théorème 1. Supposons que, pour au moins un f, il y ait une suite $n_q \to \infty$ telle que $L_{n_q} u_q \sim f$ a une solution, mais $|u_q|_{n_q,m} \to \infty$. Soit $w_q = u_q / |u_q|_{n_q,m}$. Alors pour $\lambda > \lambda_0$, $(L^*_{n_q} w_q + \lambda w_q, w_q) = \lambda |w_q|_0^2 + (f, w_q)_0 |u_q|^{-1}_{n_q,m}$, et grâce au lemme 1, pour q assez grand, $|w_q|_0^2 \geq c/\lambda - |(f, w_q)_0| \, |u_q|^{-1}_{n_q,m} \lambda^{-1} \geq c/2\lambda$.

D'après le lemme 2 il existe une sous-suite $\{w_{q_i}\}$ de la suite $\{w_q\}$, convergeant dans $L^2(\Omega)$ vers $w \in \dot{H}_m(\Omega)$, $w \neq 0$, ce qui contredit notre hypothèse. Dernière éventualité : pour au moins un f, $L u_n \sim f$ n'a pas de solution pour un nombre infini d'entiers n. Mais ceci est exclu par le théorème 3 démontré ci-dessous.

Démonstration du théorème 3. — (i) Si $|u_i|_0 = 1$ ($i = 1, 2, \ldots$) nous avons $(L^*_{n_i} u_i + \lambda u_i, u_i) = (\lambda + \lambda_i)$ et d'après le lemme 1, pour $\lambda > \lambda_0$, $|u_i|^2_{n_i,m} \leq 1/c\,|\lambda + \lambda_i| \leq 1/c(\lambda + \sup|\lambda_i|)$. En vertu du lemme 2, il existe une sous-suite u_{i_q} convergeant dans $L^2(\Omega)$ vers u, et $L u = \lambda_* u$, $|u|_0 = 1$; (ii) Si $L_n u_n + \lambda_0 u_n \sim f$, posons $u_n = A_n f$. Les A_n forment une suite d'opérateurs symétriques bornés en norme. Notre résultat est une conséquence immédiate d'un théorème de Rellich sur les perturbations continues ([2]).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) Nirenberg, *Comm. pure app. Math.*, 6, 1955, p. 648-674.

([2]) Riesz et Nagy, *Leçons d'Analyse fonctionnelle*, Budapest, 1952, p. 566.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de perturbation singulière.* Note de Mlle **Denise Huet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On démontre par une méthode analogue à celle de (1) l'existence et l'unicité de la solution de certains problèmes mixtes relatifs à $A(t)+(d/dt)$. On utilise ces résultats pour l'étude d'opérateurs $\varepsilon A(t)+B(t)+(d/dt)$, quand $\varepsilon\to 0$. On en déduit quelques propriétés concernant la perturbation de semi-groupes. On étudie ensuite des opérateurs de la forme $\varepsilon A(t)+B(t)+(d^2/dt^2)$.

1. Notations. — On utilise les notations de (2). On considère en outre un espace de Hilbert H, dont on désigne la norme par $|u|$ et le produit scalaire par (u, v). Soit V un espace de Hilbert séparable avec $V\subset H$, et V dense dans H. On se donne sur V [*cf.* (1)] une famille de formes sesqui-linéaires continues $a(t; u, v)$, $t\geq 0$. Pour t fixé on appelle espace $N(t)$, l'espace des $u\in V$, tels que la forme semi-linéaire $v\to a(t; u, v)$ soit continue sur V muni de la topologie induite par H. Comme V est dense dans H, on peut alors écrire $a(t; u, v)=(A(t)u, v)$ pour tout $v\in V$, ce qui définit l'opérateur $A(t)$.

Nous désignerons par C_1 (resp. C_2) l'ensemble des applications continues (resp. une fois continûment différentiable) de $t\geq 0$ dans H, avec $h'\in L^2((0, s); H)$ (3) [resp. $h''\in L^2((0, s); H]$ pour tout $s>0$.

2. Problèmes du premier ordre en t; existence et unicité. — Nous faisons sur $a(t; u, v)$ les hypothèses suivantes :

(1) $t\to a(t; u, v)$ est deux fois continûment différentiable; alors pour tout $c>0$ il existe des constantes $\alpha(c)=\alpha$ et $\beta(c)=\beta$, telles que pour tout $t\in(0, c)$ et tout $u, v\in V$, on ait

$$|a'(t; u, v)|\leq\alpha|u|_V|v|_V \quad (4) \qquad \text{et} \qquad |a''(t; u, v)|\leq\beta|u|_V|v|_V;$$

(2) pour tout $c>0$, il existe des constantes $\lambda(c)=\lambda$ et $\gamma(c)=\gamma>0$, telles que pour tout $t\in(0, c)$ et tout $u\in V$, on ait

$$\operatorname{Re} a(t; u, u)+\lambda|u|^2\geq\gamma|u|_V^2.$$

Théorème 1. — *Soit $h(t)\in C_2$ avec $h(0)\in N(0)$. Sous les hypothèses* (1) *et* (2) *il existe une fonction et une seule $t\to u(t)$ une fois continûment différentiable de $t\geq 0$ dans* V, *solution de*

$$A(t)+\frac{du(t)}{dt}=h(t); \qquad u(t)\in N(t) \textit{ pour tout } t>0 \textit{ et } u(0)=0.$$

Par changement de variable on se ramène au cas où $\operatorname{Re} a(t; u, u)\geq\gamma|u|_V^2$ pour tout $u\in V$; on démontre ensuite le théorème en approchant $u(t)$ par des fonctions $u_n(t)=\sum_{i=1}^{n} g_{in}(t)w_i$, où $w_1, w_2, \ldots, w_n, \ldots$ est une suite totale

dans V telle que pour tout $p, w_1, \ldots, w_p$ soient linéairement indépendants, et $g_{in}(t)$ est la solution du système différentiel

$$\frac{d^2}{dt^2}\left(\sum_{i=1}^{n} g_{in}\, a(t;\, w_i,\, w_j) + \sum_{i=1}^{n} g'_{in}(w_i,\, w_j)\right) = (h'',\, w_j) \qquad (j=1,\, 2,\, \ldots,\, n)$$

avec

$$g_{in}(0)=0; \qquad g'_{in}(0)=\alpha_{in}, \ \sum \alpha_{in} w_i \to h(0) \quad \text{dans V};$$

$$g''_{in}(0)=\beta_{in}, \ \sum \beta_{in} w_i \to h'(0) - \mathrm{A}(0)\, h(0) \quad \text{dans H}.$$

Remarque 1. — Décomposons

$$a(t;\, u,\, v) = a_0(t;\, u\, v) + a_1(t;\, u,\, v), \qquad \text{avec} \quad a_0(t;\, u,\, v) = \overline{a_0(t;\, v,\, u)}.$$

Si l'on remplace l'hypothèse (2) par

(2′) pour tout $c > 0$, il existe des constantes $\lambda(c)=\lambda$ et $\nu(c)=\nu>0$ et $\delta(c)=\delta>0$ telles que pour tout $t \in (0,\, c)$ on ait

$$a_0(t;\, u,\, u) + \lambda\, |u|^2 \geq \nu\, |u|_{\mathrm{V}}^2, \quad \text{pour tout } u \in \mathrm{V},$$

et

$$|\mathrm{Re}\, a_1(t;\, u\, v)| \leq \delta\, |u|_v\, |v| \qquad \text{pour tout } u,\, v \in \mathrm{V}.$$

On a le

THÉORÈME 1′. — *Soit $h(t) \in \mathrm{C}_1$ avec $h(0) \in \mathrm{V}$. Sous les hypothèses* (1) *et* (2′) *il existe une fonction et une seule $u(t)$ continue* (*resp. une fois continûment différentiable*) *de $t \geq 0$ dans* V (*resp.* H) *solution de*

$$\mathrm{A}(t)\, u(t) + \left(\frac{du(t)}{dt}\right) = h(t), \qquad u(t) \in \mathrm{N}(t) \qquad \textit{pour tout } t>0, \textit{ et } u(0)=0.$$

La démonstration est analogue à celle du théorème 1 en modifiant le système définissant les fonctions $g_{in}(t)$.

3. PROBLÈMES DU PREMIER ORDRE EN t, PERTURBATION SINGULIÈRE. — On se donne deux espaces de Hilbert V et W avec $\mathrm{V} \subset \mathrm{W} \subset \mathrm{H}$, et V séparable dense dans H. Puis sur W (resp. V) une famille de formes sesqui-linéaires continues $b(t;\, u,\, v)$ [resp. $a(t;\, u,\, v)$] qui définit la famille d'opérateurs $\mathrm{B}(t)$ [resp. $\mathrm{A}(t)$]. Sur V la famille de formes sesqui-linéaires continues $\varepsilon a(t;\, u,\, v) + b(t;\, u,\, v)$, $\varepsilon > 0$, définit la famille d'opérateurs $\varepsilon \mathrm{A}(t) + \mathrm{B}(t)$. Soit $\mathrm{N}(t)$ [resp. $\mathrm{N}_\varepsilon(t)$] la famille d'espaces attachés à $b(t;\, u,\, v)$ [resp. $\varepsilon a(t;\, u,\, v) + b(t;\, u,\, v)$] sur W (resp. V). On suppose que sur V (resp. W) $a(t;\, u,\, v)$ vérifie les hypothèses (1) et (2), [resp. $b(t;\, u,\, v)$] vérifie les hypothèses :

(3) $t \to b(t;\, u,\, v)$ est deux fois continûment différentiable ; pour tout $c > 0$, il existe alors des constantes $\alpha_1(c) > 0$ et $\beta_1(c) > 0$, telles que pour tout $t \in (0,\, c)$ et tout $u,\, v \in \mathrm{W}$, on ait

$$|b'(t;\, u,\, v)| \leq \alpha_1\, |u|_{\mathrm{W}}\, |v|_{\mathrm{W}} \qquad \text{et} \qquad |b''(t;\, u,\, v)| \leq \beta_1\, |u|_{\mathrm{W}}\, |v|_{\mathrm{W}}.$$

(4) pour tout $c > 0$, il existe des constantes $\lambda_1(c)$ et $\gamma_1(c) > 0$, telles que pour tout $t \in (0, c)$ et tout $u \in W$, on ait

$$\operatorname{Re} b(t;\, u,\, u) + \lambda_1 |u|^2 \geq \gamma_1 |u|_W^2.$$

Théorème 2. — *On suppose que les hypothèses* (1), (2), (3) *et* (4) *sont vérifiées. Soit* $h(t) \in C_2$ *avec* $h(0) \in \left(\left\{ \bigcap_{\varepsilon} N_\varepsilon(0) \right\} \bigcap N(0) \right)$ (5). *Soit* $u_\varepsilon(t)$ [*resp.* $u(t)$] *la solution une fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* V (*resp.* W) *de*

$$(\varepsilon A(t) + B(t))\, u_\varepsilon(t) + \frac{du_\varepsilon(t)}{dt} = h(t), \qquad u\,(t) \in N_\varepsilon(t) \qquad \textit{pour tout } t \geq 0 \textit{ et } u_\varepsilon(0) = 0,$$

$$\left[\text{resp.}\; B(t)\, u(t) + \frac{du(t)}{dt} = h(t),\; u(t) \in N(t) \textit{ pour tout } t \geq 0 \textit{ et } u(0) = 0. \right]$$

Dans ces conditions si V *est dense dans* W *pour chaque* $t \geq 0$, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$, *dans* W, *et* $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon(t) \to 0$, *dans* V, *quand* $\varepsilon \to 0$.

On démontre d'abord que pour chaque t d'un intervalle assez petit, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$ dans W faible et que $u'_\varepsilon(t) \to u'(t)$ dans W faible en reprenant pas à pas la démonstration du théorème 1, dans laquelle $a(w_i, w_j)$ est remplacé par $\varepsilon a(w_i, w_j) + b(w_i, w_j)$. On en déduit le théorème 2 pour t appartenant à cet intervalle par des majorations simples, et il n'y a pas de difficulté à étendre à tout $t \geq 0$.

Remarque 2. — Remplaçons l'hypothèse (2) par (2′), et (4) par :

(4′) pour tout $c > 0$, il existe des constantes $\lambda_1(c)$ et $\nu_1(c) > 0$, $\delta_1(c) > 0$, telles que pour tout $t \in (0, c)$ on ait

$$b_0(t;\, u,\, u) + \lambda_1 |u|^2 \geq \nu_1 |u|_W^2 \qquad \text{pour tout } u \in W,$$

et

$$\operatorname{Re} b_1(t;\, u,\, v)\, | \leq \delta_1 |u|_W |v| \qquad \text{pout tout } u,\, v \in W$$

[on a posé $b(t;\, u,\, v) = b_0(t;\, u,\, v) + b_1(t;\, u,\, v)$, avec $b_0(t;\, u,\, v) = \overline{b_0(t;\, v,\, u)}$].

Théorème 2′. — *On suppose que les hypothèses* (1), (2′), (3) *et* (4′) *sont vérifiées. Soit* $h(t) \in C_1$ *avec* $h(0) \in V$. *Soit* $h_\varepsilon(t)$ *une famille de* C_1 *avec* $h_\varepsilon(0) \in V$, *pour tout* ε, *et telle que : pour tout* $s > (0)$, h'_ε *est borné dans* $L^2((0, s); H)$ *et* $h_\varepsilon \to h$ *dans* $L^2((0, s); H)$. *De plus* $h_\varepsilon(0) \to h(0)$ *dans* V *quand* $\varepsilon \to 0$.

Soit $u_\varepsilon(t)$ [*resp.* $u(t)$] *la solution continue de* $t \geq 0$ *dans* V (*resp.* W) *une fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* H, *de*

$$(\varepsilon A(t) + B(t))\, u_\varepsilon(t) + \frac{du_\varepsilon(t)}{dt} = h_\varepsilon(t) \qquad u_\varepsilon(t) \in N_\varepsilon(t) \qquad \textit{pour tout } t > 0 \textit{ et } u_\varepsilon(0) = 0$$

$$\left[\text{resp.}\; B(t)\, u(t) + \frac{du(t)}{dt} = h(t), \qquad u(t) \in N(t) \qquad \textit{pour tout } t > 0 \textit{ et } u(0) = 0 \right].$$

Alors, si V *est dense dans* W, *pour tout* $t \geq 0$, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$ *dans* W *et* $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon(t) \to 0$ *dans* V *quand* $\varepsilon \to 0$.

(¹) Lions, Technical report 1, University of Kansas, 1957.

(²) D. Huet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1438.

(³) $L^2((0, s); H)$ est l'espace des fonctions de carré sommable à valeurs dans H, muni de sa structure hilbertienne naturelle.

(⁴) $|u|_V$ désigne la norme dans V.

(⁵) Cette intersection n'est pas vide, elle contient toujours o.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la presque-périodicité des solutions de l'équation non homogène des ondes.* Note de M. **Samuel Zaidman**, présentée par M. Paul Montel.

On établit un théorème concernant la presque-périodicité des solutions de l'équation non homogène des ondes, déterminées par des conditions homogènes à la frontière, qui ont une trajectoire relativement compacte, en supposant la fonction perturbatrice presque-périodique.

1. Nous allons premièrement considérer l'équation homogène des ondes

$$u_{tt}(X, t) = \sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}(X)\frac{\partial u}{\partial x_j}\right) - a(X)\,u(X, t) = L\,u(X, t), \tag{1}$$

où $X = (x_1, \ldots, x_n)$ appartient à un domaine borné D de l'espace à n dimensions, ayant une frontière S régulière. Nous allons considérer seulement des solutions $u(X, t)$ vérifiant une condition homogène sur la frontière, par exemple $u|_S = 0$. Les coefficients $a_{ij}(X)$, $a(X)$ satisfont aux conditions :

$$a(X) \geq 0, \qquad a_{ij}(X) = \bar{a}_{ji}(X),$$

$$\sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X)\,t_i \bar{t}_j \geq \alpha \sum_{i=1}^{n} |t_i|^2 \quad (\alpha > 0), \qquad a_{ij}(X) \in C^1(\bar{D}), \qquad a(X) \in C^0(\bar{D}).$$

Le comportement presque-périodique des solutions $u(X, t)$ considérées a fait l'objet de travaux de Muckenhoupt (¹), S. Bochner (²), S. Bochner et J. von Neumann (³) et S. Soboleff (⁴). Une partie des résultats obtenus par ces auteurs peut se résumer ainsi :

Soit $\mathcal{H}$, l'espace de Hilbert complexe de vecteurs-fonctions à deux composantes $h(X) = \{u(X), v(X)\}$ où la métrique est donnée par

$$\|h\|^2_{\mathcal{H}} = \int_D \left\{ \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X)\frac{\partial u}{\partial x_i}\frac{\partial \bar{u}}{\partial x_j} + a(X)\,|u(X)|^2 + |v(X)|^2 \right\} dX.$$

Alors, les solutions $u(X, t)$ considérées engendrent des fonctions vectorielles à valeurs dans $\mathcal{H}$, définies pour $-\infty < t < +\infty$ par

$$\vec{u}(t) = \{u(X, t), u_t(X, t)\}$$

et ces fonctions vectorielles sont presque-périodiques dans le sens de Bochner ([5]).

2. Soit $f(X, t)$ une fonction définie pour tout $T > 0$ dans le cylindre $\overline{D} \times (-T, T)$ appartenant à la classe C^1 dans ce cylindre, et *presque-périodique* comme fonction vectorielle définie pour $-\infty < t < +\infty$ et à valeurs dans l'espace de Banach $C^0(\overline{D})$. Soit aussi l'équation non homogène des ondes

$$(2) \quad u_{tt}(X, t) = \sum_{1, j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}(X)\frac{\partial u}{\partial x_j}\right) - a(X)\,u(X, t) + f(X, t) = Lu(X, t) + f(X, t).$$

Nous allons considérer aussi seulement des solutions $u(X, t)$ satisfaisant à une condition homogène sur la frontière S, par exemple $u|_S = 0$.

Il est à peu près immédiat que, vu la possibilité de résonance, il existe des solutions de (2) qui ne sont pas presque-périodiques.

Notre résultat affirme seulement que *toutes les solutions* $u(X, t)$ *de* (2) *considérées, pour lesquelles la fonction vectorielle attachée* $\vec{u}(t) = \{u(X, t), u_t(X, t)\}$ *à la trajectoire dans* $\mathcal{H}$ *relativement compacte, sont des fonctions presque-périodiques* [*d'une façon plus précise, la fonction vectorielle* $\vec{u}(t)$ *est presque-périodique*].

Ce résultat est analogue à un théorème de Bohr et Neugebauer ([6]) affirmant que toutes les solutions *bornées* sur $-\infty < t < +\infty$ de l'équation différentielle

$$(3) \qquad u^{(n)}(t) + \ldots + a_n u(t) = f(t),$$

où $f(t)$ est presque-périodique, sont des fonctions presque-périodiques.

En fait, notre résultat est l'analogue précis du suivant *cas particulier* du théorème de Bohr-Neugebauer :

Si $f(t)$ est presque-périodique, toutes les solutions bornées sur $-\infty < t < +\infty$ de l'équation $u''(t) = -a^2 u(t) + f(t)$, sont presque-périodiques.

Nous avons remplacé le mot « borné » par « relativement compact ». C'est habituel dans ce genre d'extensions, mais j'ignore si la condition est vraiment nécessaire.

3. La démonstration du résultat formulé plus haut, s'appuie essentiellement sur un résultat antérieur de l'auteur : Le théorème II.2 de ([7]) qui affirme la presque-périodicité de toutes les solutions relativement compactes sur $-\infty < t < +\infty$ de l'équation différentielle avec des fonctions vectorielles à valeurs dans un espace de Banach $\mathfrak{X}$:

$$(4) \qquad \frac{d\vec{u}(t)}{dt} = A\vec{u}(t) + \vec{f}(t)$$

lorsque toutes les solutions de l'équation homogène $d\vec{u}(t)/dt = A\vec{u}(t)$ sont presque-périodiques et $\vec{f}(t)$ est presque-périodique. [A est un opérateur

linéaire fermé, généralement non borné, à domaine dense dans $\mathfrak{X}$, et qui engendre un groupe de transformations $T(t)$ tel que pour tout $x \in \mathfrak{X}$, la fonction vectorielle $\vec{y}(t) = T(t)x$ est presque-périodique].

La démonstration du résultat énoncé auparavant pour l'équation (2) peut alors se faire comme il suit :

On prend $\mathfrak{X} = \mathcal{H}$. L'opérateur L est négativement défini sur l'ensemble M des fonctions de $C^2(\overline{D})$ qui s'annulent sur S. Soit alors $\tilde{L}$ son extension de Friedrichs auto-adjointe et $\mathcal{D}_{\tilde{L}}$ son domaine. Soit aussi H_{-L} l'espace hilbertien obtenu par complétion de l'ensemble M dans la métrique

$$\int_D \left\{ \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X) \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x_j} + a(X)\,|\varphi(X)|^2 \right\} dX$$

et $H \equiv L^2(\overline{D})$. On a alors $\mathcal{H} = H_{-L} \times H$. On pose

$$A = \begin{pmatrix} 0 & I \\ \tilde{L} & 0 \end{pmatrix};$$

son domaine $\mathcal{D}_A$ est par définition l'ensemble $\mathcal{D}_{\tilde{L}} \times H_{-L}$. On montre que l'opérateur A satisfait à toutes les conditions du théorème II.2 de (7), et puis, que toutes les solutions classiques de l'équation (2) engendrent des solutions de l'équation (4) définies par les formules

$$\vec{u}(t) = \{u(X, t),\, u_t(X, t)\}, \qquad \vec{f}(t) = \{0,\, f(X, t)\}.$$

On voit que les hypothèses du paragraphe 2 sur la fonction $f(X, t)$ impliquent la presque-périodicité de $\vec{f}(t)$ dans $\mathcal{H}$ et l'on obtient ainsi le résultat voulu.

(1) *J. Math. Phys.*, 9, 1929, p. 163-198.
(2) *Acta Math.*, 62, 1934, p. 227-237.
(3) *Ann. Math.*, 36, 1935, p. 255-290.
(4) D. A. N., *S. S. S. R.*, 48, 1945, n° 8, p. 570; n° 9, p. 646.
(5) *Acta Math.*, 61, 1933, p. 149-181.
(6) *Gött. Nachr.*, 1926, p. 8.
(7) *Rend. matem. e sue appl.*, S. V., 16, 1957, p. 197-206.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Mesures dépendant harmoniquement d'un ou de deux groupes de variables*. Note de M. **Vazguen Avanissian**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit F l'espace vectoriel des fonctions continues $f(x)$, à support $K(f)$ compact dans un espace E (supposé localement compact), $\|f\| = \sup|f(x)|$, $x \in E$, une norme sur F. On désigne par μ_y une forme linéaire continue,

définie sur un sous-espace vectoriel F_1 de F, μ_y dépendant d'un paramètre $y=(y_1, \ldots, y_p)$ qui sera considéré comme un point de l'espace euclidien R^p. De même, on considère les formes linéaires $\mu_{y,z}$ dépendant de deux groupes de paramètres $(y)\in R^p$, $(z)\in R^q$. Soit Y un domaine de R^p et D un domaine de R^{p+q}.

DÉFINITION 1. — *μ_y sera dite une $H_y(Y, F_1)$-forme linéaire (mesure si $F_1\equiv F$) si :*

a. Pour chaque compact $K\subset Y$, il existe un nombre $M(K)$ fini tel qu'on ait

$$|\mu_y(f)|\leqq M(K)\,\|f\| \qquad \text{pour} \quad y\in K, \qquad f\in F_1.$$

b. Quel que soit $f\in F_1$, la fonction $\mu_y(f)$ est une fonction harmonique de $y\in K$.

DÉFINITION 2. — *$\mu_{y,z}$ sera dite de même une $\mathcal{H}_{y,z}(D, F_1)$-forme linéaire (mesure si $F_1\equiv F$) si elle vérifie $|\mu_{y,z}(f)|\leqq M(K)\,\|f\|$, $M(K)$ fini ne dépendant que du compact $K\subset D$ où varie (y, z) et à la condition suivante : pour $y=y_0$ fixé, $\mu_{y_0,z}$ est une $H_z[D\cap y=y_0, F_1]$-forme linéaire et pour $z=z_0$ fixé, une $H_y[D\cap z=z_0, F_1]$-forme linéaire.*

Exemple. — Soit E un ouvert de R^p et $G\subset E$. Pour toute fonction f dont le support $K(f)\subset E$, la mesure harmonique μ_y de $K(f)\cap G^*$ (G^* étant la frontière de G supposée assez régulière) au point $y\in G$ est une $H_y(G, F)$-mesure [si $K(f)\cap G^*=\emptyset$, $\mu_y(f)=0$].

PROPOSITION. — *Si μ_y est une $H_y(Y, F)$-mesure, sa norme $\|\mu_y\|=\sup|\mu_y(f)|$, $f\in F$, $\|f\|\leqq 1$ est une fonction sousharmonique de y qui est continue positive.*

2. Nous dirons qu'une $H_y(Y_1, F_1)$-forme linéaire se prolonge en une $H_y(Y_2, F_2)$-forme linéaire $Y_1\subseteq Y_2$, $F_1\subseteq F_2$, si la première est la restriction de la deuxième à Y_1 et F_1. Les prolongements ci-dessous se font soit de Y_1 à Y_2, soit de F_1 à F_2.

THÉORÈME 1. — *Soit F_1 un sous-espace linéaire de F. Une $H_y(Y, F_1)$-forme linéaire de norme au plus $M(K)$ pour tout $y\in K\subset Y_y$ se prolonge en une $H_y(Y, F)$-mesure dont la norme sur F et pour $y\in K$ est au plus $M(K)$.*

On sait que pour chaque y fixé, le prolongement est possible (théorème de Hahn-Banach) mais le théorème ci-dessus affirme qu'il existe des prolongements tels que, comme fonction de y, on obtient une $H_y(Y, F)$-mesure, c'est-à-dire encore une fonction harmonique de y.

3. On a défini précédemment [1] les fonctions de la classe $S_{x,y}(D)$ et $H_{x,y}(D)$. Si $D=D_y\times D_z\subset R^{p+q}$ est un produit topologique W, et la variété $(y=0)\times D_z$, $0\in D_y$ on a

THÉORÈME 2. — *Soit $\mu_{y,z}$ une $\mathcal{H}_{y,z}(D-W, F)$-mesure. Si, au voisinage d'un point de W, la norme $\|\mu_{y,z}\|$ reste bornée, $\mu_{y,z}$ se prolonge d'une façon unique en une $\mathcal{H}_{y,z}(D, F)$-mesure et la norme $\|\mu_{y,z}\|$, qui est de la classe $S_{y,z}(D-W)$, se prolonge en une fonction de la classe $S_{y,z}(D)$.*

La démonstration du théorème 2 de [1].

THÉORÈME 3. — *Si $\mu_{y,z}$ est une $\mathcal{H}_{y,z}(D^*, F)$-mesure ($D^*$ est la frontière de D*

bornée) elle se prolonge en une $\mathcal{K}_{r,\sigma}$(D, F)-mesure. La norme $\|\mu_{y,\sigma}\|$, *qui est de la classe* $S_{y,\sigma}(D^*)$, *se prolonge en une fonction de la classe* $S_{y,\sigma}(D)$.

4. Définition 3. — *Une fonction* $V(x_1, \ldots, x_p, y_1, \ldots, y_q)$ *sera dite de la classe* $S_r H_y(D)$, $D = D_x \times D_y$ *si : a.* V *est bornée supérieurement sur tout compact de* D ; *b.* V *est sous-harmonique de* $(x) \in D_x$ *pour* y *fixé et harmonique de* $y \in D_y$ *pour* (x) *fixé.*

Exemple. — Si $\sigma \subseteq D_y$ admet une fonction de Green et si $V \in S_{x,y}(D)$, on a

$$\int_{P\in\sigma} V(x, P)\frac{\partial g}{\partial n}(P, y)\, d\sigma(P) \in S_x H_y(D_x \times \sigma).$$

A une fonction de la classe $S_r H_y$ considérée pour y fixé est associée une mesure de Radon μ_y, positive, qui dépend harmoniquement (au sens de *b*) de $y \in D_y$. La masse totale contenue dans un ouvert de D_x est une fonction harmonique de y. La décomposition de Riesz de $V(x, y)$ pour y fixé, dans un domaine $\sigma \subset D_x$, nous fournira alors deux termes qui sont harmoniques de y.

Théorème 4. — *Soit* $V \in S_x H_y(D - W)$, $W = [(x = 0) \times D_y]$, $D = D_x \times D_y$, $0 \in D_x$. *Si la mesure de Radon* μ_y *associée à* V *pour* y *fixé, est bornée en norme dans* $D_x - 0$ *indépendamment de* y *et si la restriction de* V *à un ouvert* $\omega \subset D_y$ *est prolongeable en une fonction de la classe* $S_x H_y(D_x \times \omega)$, *dans ces conditions,* V *se prolonge en une fonction de la classe* $S_r H_y(D)$.

On désigne toujours par W la variété $(x = 0) \times D_y$. Soit $\varphi(x) < +\infty$ une fonction sommable dans $D_x - 0$ et $L_r(\varphi)$ la moyenne de φ sur la frontière de la boule B(O, r) de centre O et de rayon r portée par D_x. On se place dans le cas de $p > 2$, $q > 2$.

Théorème 5. — *Soit* $\varphi(x)$ *une fonction sommable finie dans* $D_x - 0$ *et telle que* $L_r(\varphi) = o(r^{-(p-2)})$. *Si* V *de la classe* $S_x H_y(D - W)$ *vérifie la condition* $V \geq \varphi$, $x \in D_x - 0$, *pour tout* y, *alors : ou bien la moyenne* $L_r(y)$ *de* V *sur la frontière de* B(0, r) *pour* y, *fixé est au voisinage de* $r = 0$ *une fonction croissante de* r, *pour tout* $y \in D_y$ — *ou bien,* $L_r(y)$ *est une fonction décroissante de* r *pour tout* $y \in D_y$ *au voisinage de* $r = 0$.

Corollaire. — *Soit* $V \in S_x H_y(D - W)$, V *bornée inférieurement par une constante* K. *Pour que* V *puisse être prolongée en une fonction de la classe* $S_x H_y(D)$, *il suffit que pour un certain point* $y_0 \in D_y$, *la fonction* $V(x, y_0)$ *soit prolongeable en une fonction sousharmonique de* x *dans* D_x.

Théorème 6. — *Soit* $V \in S_x H_y(D - W,)$ $V \geq \varphi(x)$ *où* φ *est une fonction surharmonique de* x *finie en tout point de* D_x.

A. *S'il existe un point* $y_0 \in D_y$, *tel que* $r^{p+s-3} L_r(y_0)$ *soit sommable en* r, *on a uniformément*

$$\lim_{x=0} |x|^{p+s-2} V(x, y) \searrow 0 \quad (s \text{ quelconque} > 0), \qquad y \in D_y,$$

B. *Si* $L_r(y_0) = O(r^{-(p+s-2)})$, $r \to 0$ *(s non entier), la fonction*

$$x(y) = \limsup_{x=0} |x|^{p+s-2} V(x, y) \quad \textit{est sousharmonique de } y \in D_y.$$

Pour l'établir, on utilise une propriété connue ([2]) des fonctions sousharmoniques au voisinage d'un point singulier.

([1]) AVANISSIAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2275.
([2]) BRELOT, *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 143.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Termes variationnels des chaînes de Markov.* Note (*) de M. **Robert Cogburn**, présentée par M. Georges Darmois.

Le problème des lois limites de termes variationnels a été étudié dans le cas de l'indépendance pour les suites de variables aléatoires identiquement distribuées, pour des suites doubles générales et pour le cas intermédiaire ([1]). On considère ici ce problème dans le cas des chaînes de Markov. On se bornera aux chaînes de Markov à convergence exponentielle.

1. *Hypothèses et notations.* — Soit $X_1, X_2, \ldots$ une chaîne de Markov constante, c'est-à-dire à probabilités de transition de la forme

$$P^n(x, S) = P[X_{m+n} \in S \mid X_m = x]$$

indépendantes de m, et à fonctions de distribution $P_n(S) = P[X_n \in S]$. Nous supposons dans tout ce que suit que la chaîne est à convergence exponentielle : il existe des constantes $a, b > 0$ et une probabilité $\overline{P}$ telles que $|P^n(x, S) - \overline{P}(S)| \leqq ae^{-bn}$ pour tout entier n, tout nombre réel x, et tout ensemble de Borel S. Nous considérons le problème des lois limites des termes variationnels.

Soient $X_{nk} = f_n(X_k)$, $k = 1, \ldots, k_n \to \infty$, où les f_n sont des fonctions de Borel finies. Soient X^*_{nr} les termes variationnels correspondants. Posons $L_n(x) = k_n \bar{P}[X_{n1} < x]$, $g_{r_n} = (r_n - L_n)/\sqrt{k_n}$, $I_{nk}(x) = I_{[X_{nk} < x]} = 1$ pour $X_{nk} < x$ et 0 pour $X_{nk} \leqq x$, $I_n = \sum_{k=1}^{k_n} I_{nk}$, $\bar{I}_n - EI_n)/\sqrt{k_n}$, $\sigma_2^n = \sigma^2 \{\bar{I}_n\}$.

Supposons que $P_1 = P_n = \overline{P}$ et soit $Q^k_n(S)$, $k \geqq n$, la probabilité qu'au moins n des événements $[X_{m+1} \in S], \ldots, [X_{m+k} \in S]$ aient lieu étant donné l'événement $[X_m \in S] \bigcap_{j=n-k}^{m-1} [X_j \in S^c]$. Soit $\{S_m\}$ une suite d'ensembles de Borel telle que $\lim PS_m = 0$, et soit $q_n = \lim_k \lim_m Q^k_n(S_m)$, $n = 0, 1, \ldots$ lorsque cette limite existe.

La classe des suites possibles $\{q_k\}$ *satisfait aux relations* (i) $q_0 = 1$, $q_k \downarrow 0$, *et* (ii) $q_{n+k} \leqq ae^{-bk} q_n$ *pour* $n = 0, 1, \ldots; k = 1, 2, \ldots$.

Cas A : $q_n = \tau^n$ ($\tau \leqq e^{-b}$ nécessairement). Ce cas A a lieu si A 1 :

$$\sup_{x \in \bigcup_n^\infty S_k} P(x, T) - \inf_{x \in \bigcup_n^\infty S_k} P(x, T) \to 0 \quad \text{lorsque} \quad n \to \infty$$

pour chaque ensemble de Borel T. Lorsque $S_n = (-\infty, x_n)$, $x_n \to -\infty$, A 1 se réduit à A 2 : $\lim_{x \to -\infty} P(x, T)$ existe pour chaque ensemble de Borel T.

Lorsque les variables aléatoires sont indépendantes alors $\tau = 0$ et $q_0 = 1$, $n \geq 1$, mais la réciproque n'est pas vraie.

Comme dans le cas de l'indépendance le problème des termes variationnels se réduit à celui des lois limites pour les suites $\{I_n\}$ et $\{\bar{I}_n\}$, par l'usage de la relation $[X^*_{nr} < x] = [I_n(x) \geq r]$.

2. *Le problème limite central pour les indicateurs :*

Théorème I. — *Soient* $J_{nk} = I_{[X_k \in S_n]}$, $\bar{J}_n = \sum_{k=1}^{k_n} J_{nk}$, et $J_n = (\bar{J}_n - EJ_n)/\sqrt{k_n}$.

1. *Si* $\lim \sigma_n^2 = \bar{\sigma}^2 \to \infty$, *alors quelle que soit la distribution initiale* P_1, $\mathcal{L}(\bar{J}_n) \to \mathcal{N}(0, \bar{\sigma}^2)$ *pour* $\bar{\sigma}^2 > 0$, *et* $\mathcal{L}(\bar{J}_n) \to \mathcal{L}(0)$ *pour* $\bar{\sigma}^2 = 0$.

2. *Si* P_1 *est absolument continue par rapport à* $\bar{P}$, *alors* $EJ_n = K_n \bar{P} S_n \to 0$ *ou* ∞ *entraîne que* $\mathcal{L}(J_n) \to \mathcal{L}(0)$ *ou* $\mathcal{L}(\infty)$, *respectivement.*

Si pour les S_n *ci-dessus la suite correspondante* $\{q_n\}$ *existe et* $EJ_n \to \lambda < \infty$, *alors* $\mathcal{L}(J_n) \to \mathcal{L}(\{q_n\}, \lambda)$ *avec fonction caractéristique* $\exp\{\lambda \Theta \Sigma_1^\infty (e^{iuk} - 1)(q_{k-1} - q_k)\}$, *où* $\Theta = 1/\Sigma_0^\infty q_k$.

Dans le cas A nous avons $P[J = 0] = e^{-\lambda(1-\tau)}$ et

$$P[J = n] = e^{-\lambda(1-\tau)} \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{k!} \binom{n-1}{k-1} (\lambda(1-\tau)^2)^k \tau^{n-k} \qquad (n = 1, 2, \ldots)$$

et

$$P[J \geq n] = \int_0^\lambda K_n(t, \tau) e^{-t(1-\tau)} dt$$

où

$$K_n(t, \tau) = (1-\tau) \sum_{m=0}^{n-1} \frac{1}{m!} \binom{n-1}{m} (t(1-\tau)^2)^m \tau^{n-1-m}.$$

Dans le cas général $P[J = 0] = e^{-\lambda\theta}$, et $P[J = n]$ est une fonction plus compliquée de λ, $\{q_n\}$.

3. *Lois limites des termes variationnels.* — Soient $S_n(x) = f_n^{-1}\{(-\infty, x)\}$, $\{q_m(x)\}$ la suite correspondant aux $S_n(x)$, et posons $\theta(x) = 1/\Sigma q_m(x)$. Dans le cas A, nous posons $\tau(x) = q_1(x)$. Sous l'hypothèse A 1, $\{q_m(x)\} = \{\tau^m\}$ existe et ne dépend pas de x, et si $f_n(X) = (X - a_n)/b_n$, $b_n > 0$, l'hypothèse A 1 se réduit à l'hypothèse A 2 pour $b_n x + a_n \to -\infty$.

Théorème II. — *Dans le cas de convergence exponentielle avec probabilité initiale* P_1 *absolument continue par rapport à* $\bar{P}$.

1. *Si* $\{q_n(x)\}$ *existe pour chaque* x, *alors*

$$\Delta_n = P[X^*_{n1} < x] - (1 - e^{-L_n(x)\theta(x)}) \to 0 \qquad \text{et} \qquad \mathcal{L}(X^*_{n1}) \xrightarrow[c]{w} \mathcal{L}(X)$$

si et seulement si $L_n(x) \xrightarrow[c]{w} L(x)$, *et* $F(x) = 1 - e^{-L(x)\theta(x)}$.

2. *Dans le cas A, si $\tau(x)$ existe pour chaque x, alors*

$$\Delta_n = \mathrm{P}[\mathrm{X}^*_{nr} < x] - \int_0^{\mathrm{L}_n(x)} \mathrm{K}_r(t, \tau(x))\, e^{-t(1-\tau(x))}\, dt \to 0$$

et $\mathcal{L}(\mathrm{X}^*_{nr}) \xrightarrow[c]{w} \mathcal{L}_r(\mathrm{X})$ si et seulement si $\mathrm{L}_n(x) \xrightarrow[c]{w} \mathrm{L}(x)$, et

$$\mathrm{F}(x) = \int_0^{\mathrm{L}(x)} \mathrm{K}_r(t, \tau(x))\, e^{-t(1-\tau(x))}\, dt.$$

A partir du théorème précédent on obtient tout de suite le théorème correspondant pour les $\mathrm{X}_{n, k_n - r}$ avec r fixe.

THÉORÈME III. — *Dans le cas de convergence exponentielle et quelle que soit la distribution initiale, pour des rangs variables r_n : si $\liminf \sigma_n(x) > 0$, ou si $\sigma_{n'} \to 0$ entraîne $|g_{r_{n'}}/\sigma_{n'}| \to \infty$, alors*

1. $\overline{\Delta}_n = \mathrm{P}[\mathrm{X}^*_{n,r_n} < x] - 1/\sqrt{2\pi} \int_{g_{r_n}(n)/\sigma_n(x)}^{\infty} e^{-t^2/2}\, dt \to 0.$

2. $\mathcal{L}(\mathrm{X}^*_{n,r_n}) \xrightarrow[c]{w} \mathcal{L}(\mathrm{X})$ *si et seulement si* $g_{r_n}/\sigma_n \xrightarrow[c]{w} \overline{g}$ *et alors*

$$\mathrm{F} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\overline{g}}^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt.$$

Convergence normale. — Soit pour un $\gamma > 0$ $\xi_n(\gamma) = \mathrm{K}_n/\alpha_n \overline{\mathrm{E}}[\Sigma_1^{\alpha_n} \mathrm{X}_{nk}]\mathrm{I}_{[|\Sigma_1^{\alpha_n} \mathrm{X}_{nk}| < \gamma]}$ *ou $\overline{\mathrm{E}}$ est l'espérance mathématique correspondant à la probabilité stationnaire $\overline{\mathrm{P}}$, $\mathrm{X}_{nk} = (f(\mathrm{X}_k) - a_n)/b_n$, et soit*

$$\nu_n^2(\gamma) = \frac{k_n}{\alpha_n} \overline{\mathrm{E}}(\Sigma_1^{\alpha_n} \mathrm{X}_{nk})^2\, \mathrm{I}_{[|\Sigma_1^{\alpha_n} \mathrm{X}_{nk}| < \gamma]} - \frac{\alpha_n}{k_n} (\varepsilon_n(\gamma))^2,$$

où $\log \mathrm{K}_n = o(\alpha_n)$ *et* $\alpha_n = o(\mathrm{K}_n)$.

Si $\mathrm{X}^*_{n1} \xrightarrow{\mathrm{P}} 0$, $\mathrm{X}^*_{n,k_n} \xrightarrow{\mathrm{P}} 0$, ou ce qui revient ou même, $\max\limits_{k} |\mathrm{X}_{nk}| \xrightarrow{\mathrm{P}} 0$, alors $\xi_n(\gamma) \to \xi$ finie, $\nu_n^2(\gamma) \to \nu^2$ finie entraîne que $\mathcal{L}(\Sigma_1^{k_n} \mathrm{X}_{nk}) \to \mathcal{N}(\xi, \nu^2)$.

Soit $\rho_n = r_n/k_n \to \rho$, $0 < \rho < 1$, et soit (H_a), l'hypothèse que

$$\liminf\big(\rho_n - \overline{\mathrm{P}}[\mathrm{X}_{n1} < a - \varepsilon]\big) > 0,$$
$$\limsup \rho_n - \overline{\mathrm{P}}[\mathrm{X}_{n1} < a + \varepsilon]\big) < 0 \qquad \text{pour chaque } \varepsilon > 0.$$

Si (H_a) a lieu alors $\mathrm{X}^*_{nr_n} \xrightarrow{\mathrm{P}} a$. Si de plus $\mathrm{K}_n/\log^2 n \to \infty$, alors $\mathrm{X}^*_{nr_n} \xrightarrow{p.p.} a$.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Voir* R. COGBURN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3408 et les références qui y sont données.

MÉCANIQUE. — *Structure périodique des mouvements du pendule paraconique à support anisotrope à Bougival et Saint-Germain, en juillet* 1958. Note (*) de M. **Maurice Allais**, transmise par M. Albert Caquot.

Les résultats d'analyse harmonique précédemment indiqués ([1]) sont complétés relativement aux périodes de 24 h 50 mn, 24 h et 12 h. L'analyse effectuée montre qu'au cours du mois de juillet 1958 et dans les deux laboratoires de Bougival et Saint-Germain, les effets de périodes voisines de 24 h 50 mn sont peu différents, alors que les effets de périodes voisines de 24 h et 12 h sont sensiblement de valeurs opposées.

Dans une précédente Note ([1]) j'ai montré que les structures périodiques des séries d'observations de juillet 1958 du mouvement du pendule paraconique à support anisotrope se correspondent d'une façon remarquable lorsque les observations sont analysées avec un filtre de Buys Ballot de 25 h. La présente Note rend compte des résultats obtenus avec des filtres de 24 h 50 mn, 24 h et 12 h.

Le tableau donné en Annexe I donne les résultats numériques d'ensemble de ces analyses et les Annexes II à VIII les représentent graphiquement. Les notations B et S correspondent respectivement aux deux pendules de Bougival et Saint-Germain, B + S et B — S correspondent à la demi-somme et à la demi-différence des azimuts observés. Les 30 jours d'observation ont été répartis en quatre périodes élémentaires de 7, 8, 8 et 7 jours désignées par les chiffres 1, 2, 3 et 4. La notation 1 + 2 désigne la première quinzaine et la notation 1 + 2 + 3 + 4 le mois entier. Θ représente l'heure du sommet de la sinusoïde d'ajustement en temps universel; $\Theta - \Theta_{12L}$ représente l'heure du sommet en temps lunaire, en prenant comme origine l'heure de passage de la Lune au méridien.

On constate que tout se passe comme si, au cours du mois de juillet 1958, les effets d'une période voisine de 24 h 50 mn étaient sensiblement les mêmes dans les deux laboratoires, les effets de périodes voisines de 24 h et 12 h étant de signe opposé.

Les graphiques V à VIII montrent que cette structure se constate également dans chaque quinzaine considérée isolément ([2]).

On voit encore qu'en prenant pour le filtre la valeur rigoureuse de 24 h 50 mn, soit 24 h de temps lunaire, les résultats d'analyse pour B et S sont dans l'ensemble beaucoup plus voisins que ceux correspondant au filtre de 25 h (Annexes I et II et *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1428).

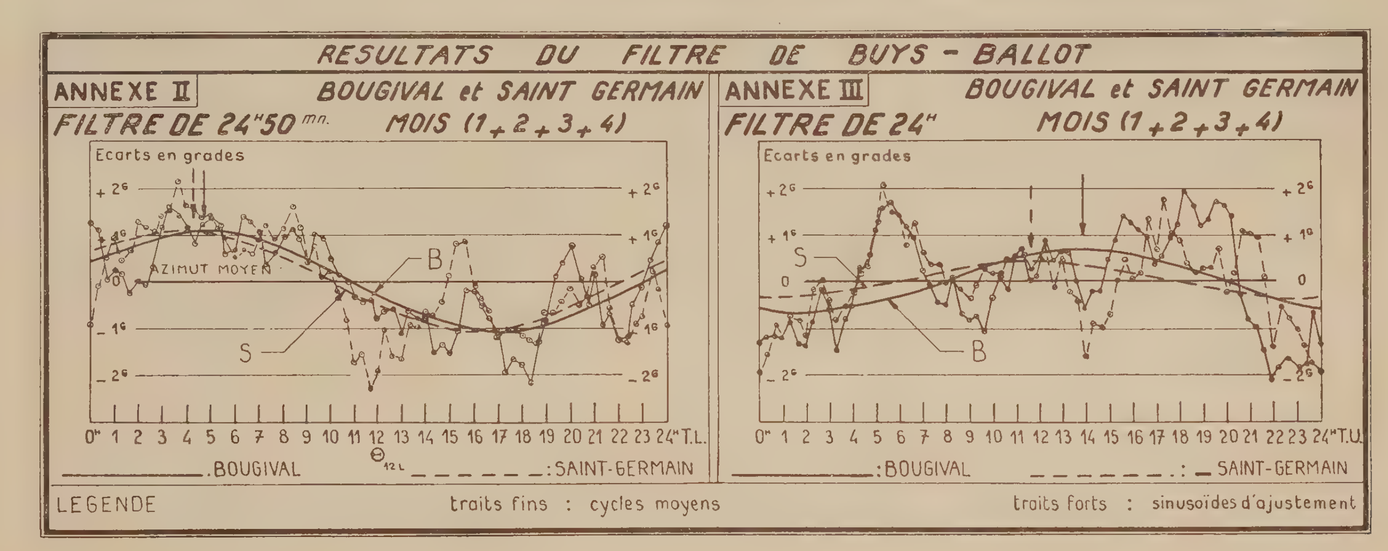
(*) Séance du 10 novembre 1958.

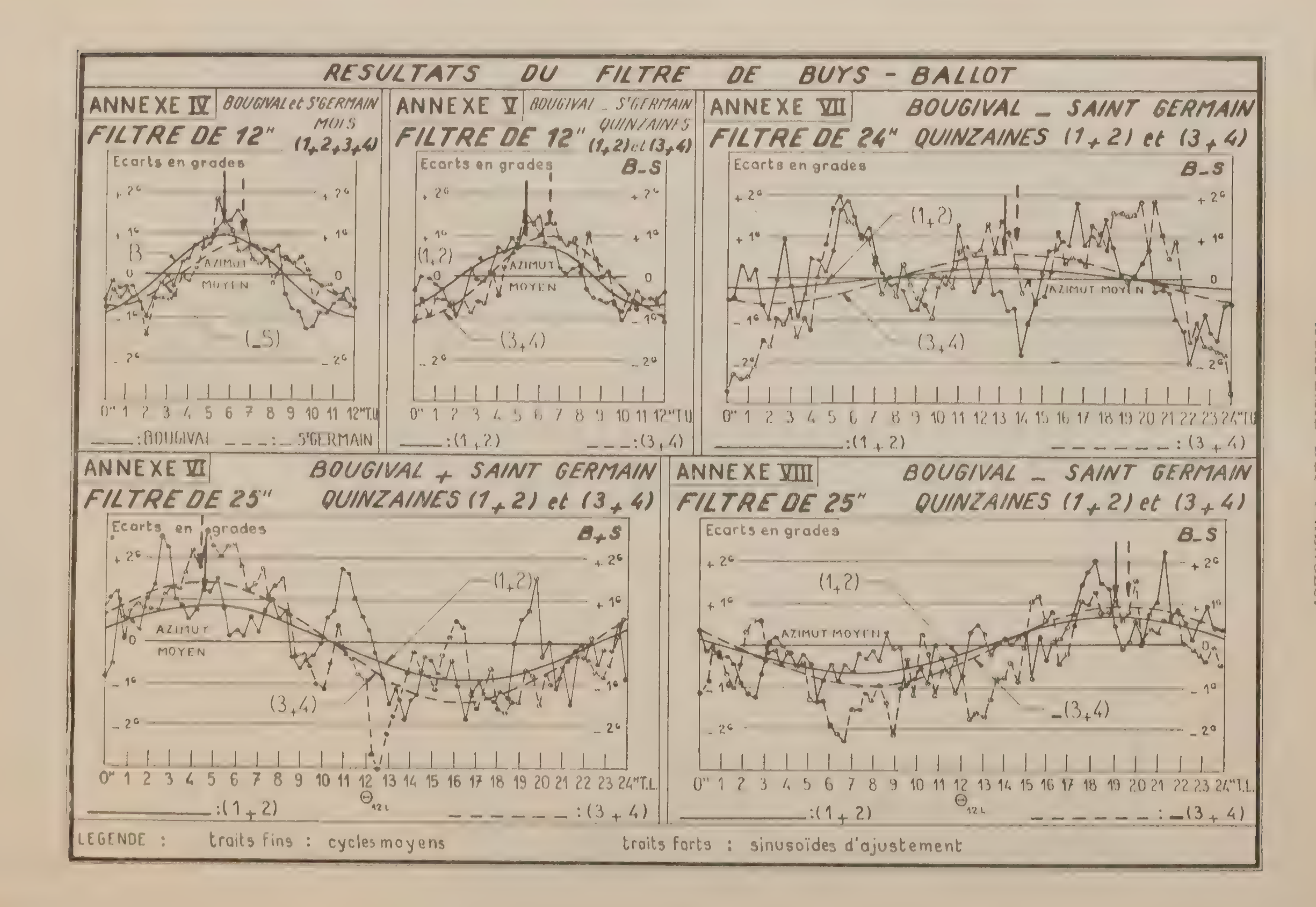
([1]) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1428.

([2]) On voit que la demi-somme B + S ne comporte pratiquement pas de composantes de

ANNEXE I — TABLEAU DES RESULTATS DE JUILLET 1958

PERIODE DU FILTRE	PENDULE	PERIODE DE TEMPS	2R	Θ	$\Theta - \Theta_{12L}$	PERIODE DU FILTRE	PENDULE	PERIODE DE TEMPS	2R	Θ	$\Theta - \Theta_{12L}$
$24^h 50^{mn}$	B	1 + 2 + 3 + 4	2,174		− $7^h 23$	25^h	B + S	1 + 2	1,804		− $7^h 45$
	S	"	2,106		− $7^h 55$		"	3 + 4	2,880		− $8^h 01$
25^h	B	1 + 2 + 3 + 4	2,662		− $8^h 01$	24^h	B − S	1 + 2	0,502	$13^h 17$	
	S	"	1,840		− $7^h 47$		"	3 + 4	1,708	$13^h 49$	
24^h	B	1 + 2 + 3 + 4	1,394	$13^h 56$		12^h	B − S	1 + 2	1,502	$5^h 26$	
	− S	"	0,776	$11^h 40$			"	3 + 4	1,986	$6^h 31$	
12^h	B	1 + 2 + 3 + 4	1,890	$5^h 41$		25^h	B − S	1 + 2	1,388		$7^h 23$
	− S	"	1,540	$6^h 30$			−(B − S)	3 + 4	1,880		$7^h 54$




RESULTATS DU FILTRE DE BUYS - BALLOT
ANNEXE IV BOUGIVAL et St GERMAIN MOIS
FILTRE DE 12" (1+2+3+4)
Ecarts en grades
AZIMUT MOYEN
(B)
(S)
: BOUGIVAL - - - : St GERMAIN
ANNEXE V BOUGIVAL - St GERMAIN QUINZAINES
FILTRE DE 12" (1+2) et (3+4)
B-S
(1+2)
(3+4)
: (1+2) - - - : (3+4)
ANNEXE VII BOUGIVAL - SAINT GERMAIN
FILTRE DE 24" QUINZAINES (1+2) et (3+4)
ANNEXE VI BOUGIVAL + SAINT GERMAIN
FILTRE DE 25" QUINZAINES (1+2) et (3+4)
B+S
ANNEXE VIII BOUGIVAL - SAINT GERMAIN
FILTRE DE 25" QUINZAINES (1+2) et (3+4)
LEGENDE : traits fins : cycles moyens traits forts : sinusoïdes d'ajustement

périodes voisines de 24 h et 12 h, alors que la demi-différence B — S ne comporte pratiquement pas de composante de période voisine de 24 h 50 mn.

L'application du filtre de 25 h de Buys Ballot à (B — S) équivaut ainsi à l'application d'un filtre de 25 h à une onde de 24 h.

AÉRODYNAMIQUE. — *Facteur thermique pariétal et densité de flux de chaleur à la paroi dans une couche limite laminaire à propriétés physiques constantes, avec gradient de pression.* Note de M. **Bernard le Fur**, présentée par M. Joseph Pérès.

En utilisant une méthode d'intégration par approximations successives, on trouve que le facteur thermique pariétal est indépendant du gradient de pression en seconde approximation ; c'est une fonction analytique du nombre de Prandtl.

1. Nous nous placerons dans le cas d'une couche limite laminaire dont la vitesse extérieure u_e et la différence entre la température à la paroi θ_p et la température extérieure θ_e seraient assez faibles pour qu'on puisse supposer que la viscosité μ, la masse volumique ρ, la conductibilité thermique λ et la chaleur spécifique à pression constante C_p du fluide sont constantes.

Si l'on prend comme variables indépendantes l'abscisse x et la fonction de courant $\psi = \rho\int_0^y u\,dy$, les équations différentielles de l'impulsion et de l'énergie seront de la forme

$$\frac{\partial Z}{\partial x} - \rho\mu u \frac{\partial^2 Z}{\partial \psi^2} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\rho\mu}{\mathfrak{P}} \frac{\partial}{\partial \psi}\left(u \frac{\partial T}{\partial \psi}\right) = -\frac{\rho\mu}{2C_p} \frac{\partial u}{\partial \psi} \frac{\partial Z}{\partial \psi}, \tag{2}$$

avec

$$Z(x, \psi) = u_e^2 - u^2 \qquad \text{et} \qquad T(x, \psi) = \theta - \theta_e.$$

$\mathfrak{P} = \mu C_p/\lambda$ est le nombre de Prandtl.

$Z(x, \psi)$ et $T(x, \psi)$ devront satisfaire aux conditions aux limites :

$$\lim_{x\to 0} Z(x, \psi) = 0, \qquad \lim_{\psi\to 0} Z(x, \psi) = u_e^2, \qquad \lim_{\psi\to\infty} Z(x, \psi) = 0; \tag{3}$$

$$\lim_{x\to 0} T(x, \psi) = 0, \qquad \lim_{\psi\to 0} T(x, \psi) = \theta_p - \theta_e, \qquad \lim_{\psi\to\infty} T(x, \psi) = 0. \tag{4}$$

2. Pour résoudre par approximations successives les équations (1) et (2), nous choisirons comme fonction de départ $Z_0 = 0$, solution qui satisfait à la première et à la troisième condition du système (3).

La première approximation Z_1 sera obtenue en cherchant la solution de l'équation

$$\frac{\partial Z_1}{\partial x} - \rho\mu u_1 \frac{\partial^2 Z_1}{\partial \psi^2} = 0. \tag{5}$$

Si l'on s'impose de ne satisfaire qu'à la deuxième condition du système (3), on aura

$$(6)\qquad \begin{cases} Z_1 = u_e^2 - \dfrac{2\tau_p}{\rho\mu}\psi, \\ u_1 = \left(\dfrac{2\tau_p}{\rho\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\psi^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

La tension de frottement à la paroi

$$\tau_p = \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_p$$

reste indéterminée dans la première approximation.

La seconde approximation, Z_2 et T_2, sera obtenue en cherchant les solutions des équations

$$(7)\qquad \frac{\partial Z_2}{\partial x} - \rho\mu u_1 \frac{\partial^2 Z_2}{\partial \psi^2} = 0,$$

$$(8)\qquad \frac{\partial T_2}{\partial x} - \frac{\rho\mu}{\mathfrak{L}}\frac{\partial}{\partial\psi}\left(u_1\frac{\partial T_2}{\partial\psi}\right) = -\frac{\rho\mu}{2C_p}\frac{\partial u_1}{\partial\psi}\frac{\partial Z_2}{\partial\psi},$$

avec les conditions aux limites (3) et (4).

Lighthill [1] a résolu l'équation (7) et l'équation (8) sans second membre (c'est-à-dire en négligeant l'échauffement dû au frottement) en utilisant le changement de variable

$$(9)\qquad t = \int_0^x (2\rho\mu\tau_p)^{\frac{1}{2}}\,dx$$

et la transformation de Laplace par rapport à la variable t.

Lighthill a obtenu la tension de frottement à la paroi sous la forme d'une équation intégrale

$$u_e^2(x) = \frac{2.3^{\frac{1}{3}}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)(\rho\mu)^{\frac{2}{3}}}\int_0^x\left(\int_{x'}^x\sqrt{\tau_p(z)}\,dz\right)^{-\frac{1}{3}}[\tau_p(x')]^{\frac{3}{2}}\,dx'.$$

3. Nous avons intégré l'équation (8) avec second membre en utilisant la méthode de variation des constantes.

Soit $\mathcal{T}_2(p,\psi)$ l'image de $T_2(t,\psi)$ dans la transformation de Laplace, on aura

$$(11)\qquad \mathcal{T}_2(p,\psi) = \left\{2^{-\frac{1}{3}}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\delta(p) + \frac{2^{\frac{1}{3}}}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\mathfrak{X}^{\frac{1}{6}}\frac{\zeta(p)}{2C_p}\int_0^\infty z^{\frac{1}{3}}K_{\frac{1}{3}}\left(z\mathfrak{X}^{-\frac{1}{2}}\right)I_{\frac{1}{3}}(z)\,dz\right\}I_{-\frac{1}{3}}(s)$$
$$-\left\{2^{-\frac{1}{3}}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\delta(p) - 2^{-\frac{1}{3}}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\mathfrak{X}^{\frac{2}{3}}\,{}_2F_1\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3};\frac{4}{3};1-\mathfrak{X}\right)\frac{\zeta(p)}{2C_p}\right.$$
$$\left.+\frac{2^{\frac{1}{3}}}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\mathfrak{X}^{\frac{1}{6}}\frac{\zeta(p)}{2C_p}\int_0^\infty z^{\frac{1}{3}}K_{\frac{1}{3}}\left(z\mathfrak{X}^{-\frac{1}{2}}\right)I_{-\frac{1}{3}}(z)\,dz\right\}I_{\frac{1}{3}}(s),$$

avec

$$s = \frac{4}{3}(p\mathfrak{P})^{\frac{1}{2}}\psi^{\frac{3}{4}};$$

$\delta(p)$ et $\zeta(p)$ sont respectivement les images de $\theta_p(t) - \theta_e(t)$ et de $u_e^2(t)$.

4. La densité de flux de chaleur à la paroi :

$$\Phi_p = -\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_p = -2\lambda\left(\frac{\rho\tau_p}{2\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \lim_{\psi \to 0} \psi^{\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial \psi}$$

sera donnée sous la forme d'une intégrale de Stieltjes :

$$\Phi_p = -\lambda\left(\frac{\rho\tau_p}{2\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2^{\frac{2}{3}}3^{\frac{1}{3}}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \frac{\mathfrak{P}^{\frac{1}{3}}}{(2\rho\mu)^{\frac{1}{6}}} \int_0^x \left(\int_{x'}^x \sqrt{\tau_p(z)}\,dz\right)^{-\frac{1}{3}} d[\theta_p(x') - \theta_f(x')], \tag{12}$$

où τ_p est solution de l'équation intégrale (10).

On voit que la formule (12) diffère de la formule correspondante donnée dans la référence ([1]) par le fait qu'on y a remplacé $\theta_p - \theta_e$ par $\theta_p - \theta_f$, où θ_f est la température de frottement : $\theta_f = \theta_e + r(\mathfrak{P})(u_e^2/2C_p)$.

Le facteur thermique pariétal $r(\mathfrak{P})$ s'exprime à l'aide d'une série hypergéométrique

$$r(\mathfrak{P}) = \mathfrak{P}^{\frac{2}{3}}\,{}_2F_1\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{4}{3}; 1 - \mathfrak{P}\right) \tag{13}$$

convergente lorsque $0 < \mathfrak{P} < 2$, et

$$r(\mathfrak{P}) = \mathfrak{P}^{\frac{1}{3}}\,{}_2F_1\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{4}{3}; \frac{\mathfrak{P} - 1}{\mathfrak{P}}\right) \tag{14}$$

convergente lorsque $1/2 < \mathfrak{P} < \infty$.

5. Le facteur thermique pariétal donné par les formules (13) et (14) est donc indépendant du gradient de pression dans le cadre de la seconde approximation.

Les valeurs du facteur thermique pariétal pour différentes valeurs du nombre de Prandtl sont portées sur le tableau suivant :

$\mathfrak{P}$	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1,0.	1,1.
$r(\mathfrak{P})$	0,770	0,835	0,894	0,948	1,000	1,049
réf. ([2])......	0,770	0,835	0,895	0,950	1,000	1,050
$\mathfrak{P}^{\frac{1}{2}}$	0,775	0,837	0,894	0,949	1,000	1,049

Les formules (13) et (14) donnent donc des valeurs plus voisines des résultats de E. Pohlhausen ([2]) que l'expression empirique $\mathfrak{P}^{1/2}$.

Lorsque $\mathfrak{P}$ tend vers zéro, l'expression (13) de $r(\mathfrak{P})$ tend vers

$$\frac{\Gamma^3(\frac{1}{3})}{2\pi\sqrt{3}}\mathfrak{P}^{\frac{2}{3}}.$$

Lorsque $\mathcal{T}$ tend vers l'infini, l'expression (14) de $r(\mathcal{T})$ tend vers

$$\frac{\Gamma^3\left(\frac{1}{3}\right)}{2\pi\sqrt{3}}\mathcal{T}^{\frac{1}{3}}.$$

([1]) M. J. Lighthill, *Proc. Roy. Soc. London*, A, **202**, 1950, p. 359-377.
([2]) E. Pohlhauhen, *Z. angew. Math. u. Mech.*, **1**, 1921, p. 115.

AÉRODYNAMIQUE. — *Écoulements transsoniques au voisinage d'un point de rencontre d'une onde de choc avec une ligne sonique*. Note (*) de M. **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

La construction locale d'un écoulement transsonique au voisinage d'un point de rencontre d'une onde de choc et d'une ligne sonique est un problème préliminaire important en vue de l'étude théorique des écoulements transsoniques avec chocs. La présente Note montre que de tels écoulements, nécessairement homogènes, ne peuvent exister que pour un intervalle extrêmement réduit de l'ordre d'homogénéité.

1. Le problème envisagé a déjà fait l'objet d'une Note antérieure ([1]) : il s'agit d'étudier la nature de l'écoulement au voisinage d'un point où une onde de choc infiniment faible rencontre une ligne sonique. Dans ce problème purement local on peut légitimement supposer que le fluide obéit strictement aux lois de similitude transsonique. Par suite, en utilisant les variables du plan de l'hodographe, la détermination de l'écoulement dépend de la résolution d'une équation de Tricomi (E). La nature locale du problème montre encore qu'asymptotiquement l'écoulement est *homogène*; les solutions de (E) à utiliser sont donc des *premières solutions de Darboux*. Dans le travail cité, le problème est envisagé exclusivement dans le plan de l'hodographe; une des difficultés essentielles provient de l'écriture assez compliquée des conditions de choc. Dans cette Note, toute une partie de la discussion est faite dans un plan lié au plan physique, déjà introduit par Guderley, mais on utilise les solutions de l'hodographe pour préciser le comportement exact des solutions.

2. Soient Ox, Or deux axes rectangulaires; le potentiel des vitesses de perturbation par rapport à un écoulement sonique parallèle à Ox est solution de

$$\varphi_{rr} - (\gamma + 1)\,\varphi_x\varphi_{xx} = 0. \tag{1}$$

On met en évidence les solutions homogènes en posant ($n > 1$)

$$\varphi = r^{3n-2}f(\zeta), \qquad (\gamma+1)^{1/3}r^n\zeta = x, \qquad s\zeta^3 = f(\zeta), \qquad t\zeta^2 = f'(\zeta) \tag{2}$$

formules qui déterminent une solution de (1) à partir d'une solution du système

$$\frac{d\zeta}{\zeta} = \frac{ds}{t - 3s} = \frac{(n^2 - t)\,dt}{2t^2 + (3n^2 - 5n)t - (3n-2)(3n-3)}. \tag{3}$$

Un écoulement homogène a donc pour image dans le plan (s, t) une courbe intégrale de l'équation différentielle $(\mathcal{E})$ définie par la seconde égalité (3). Pour un tel écoulement un choc est une courbe $\zeta = \text{Cte}$ le long de laquelle s est continue, t discontinue, la valeur moyenne des valeurs de t étant égale à n^2.

3. Les points singuliers de $(\mathcal{E})$ sont le nœud A $(s=0,\ t=0)$, le nœud C $[(3n-2)s=5n^3,\ t=n^2]$, le col D $(3s=1,\ t=1)$, sans compter un nœud B et un col à l'infini. On voit aisément que A correspond à ζ infini, B à $\zeta=0$, C à une caractéristique $\zeta=\zeta_0$. Les intégrales peuvent être prolongées analytiquement au-delà des nœuds A et B, mais non en général au-delà de C ; toutefois, si l'on convient de prolonger un arc tangent en C à la direction ordinaire, par un autre arc tangent à cette direction, la solution $\varphi(x, r)$ correspondante a des dérivées secondes continues, même au voisinage de $\zeta=\zeta_0$. La discussion est facilitée si l'on envisage le lieu des points où la tangente est parallèle aux axes s et t et l'intégrale particulière (I) $4t^3=9\,[(3n-2)s-nt]^2$ qui correspond à un écoulement par ondes simples. Si une courbe coupe $t=n^2$ en un point distinct de C, ce point correspond à une ligne limite de l'écoulement. La courbe intégrale cherchée, qui d'après les conditions de choc comprend à la fois des points d'ordonnée inférieure et supérieure à n^2, passe donc par C. Or, on peut aisément prouver le résultat suivant : *Toute courbe intégrale passant par* C *recoupe* $t=n^2$ *en un point distinct de* C *si* $5n<7$. Ce résultat contient en particulier le résultat négatif annoncé dans [1] et démontré par une voie indépendante mais plus compliquée.

4. La solution cherchée doit correspondre à un voisinage de l'origine O du plan (x, r). La courbe intégrale, après prolongements successifs en A, B, C, doit donc passer deux fois en A et deux fois en B. Pour préciser ce point, on fait appel à une représentation analytique des solutions à l'aide des variables de l'hodographe u et v. Posons

$$\chi = xu + rv - \varphi, \qquad u=\varphi_x, \qquad v=\varphi_r, \qquad r=\chi_v, \qquad x=\chi_u,$$

alors χ est solution d'une équation de Tricomi, et les solutions homogènes étudiées correspondent à des premières solutions de Darboux

$$\chi = v^p\,G(y), \qquad v^2 y = w^2 = \left(\frac{4}{9}\right)(\gamma+1)u^3, \qquad (3n-3)p = 3n-2,$$

$G(y)$ est une fonction hypergéométrique ; x et r s'expriment simplement à l'aide de fonctions hypergéométriques. Les valeurs de s et t s'en déduisent aisément. Il n'est pas question ici d'entrer dans les détails. La méthode suivie consiste à étudier lorsque n (ou p) varie, la variation de certaines courbes intégrales remarquables : la courbe $(\mathcal{D})$ [distincte de (I)] issue de D, la courbe $(\mathcal{A}_e)$ tangente en A à la direction exceptionnelle, la courbe $(\mathcal{C})$ [analytique et distincte de (I)] issue de C. On montre alors qu'une solution du

problème n'est possible que si $3/2 < p < 11/6$, c'est-à-dire si $7/5 < n < 5/3$. En général, *le choc et la ligne sonique sont tangents et présentent des concavités opposées*. A ce stade de l'étude peuvent *a priori* se présenter deux types d'écoulements pour lesquels il y a passage du supersonique au subsonique, le choc présentant sa concavité vers l'aval ou vers l'amont (ce dernier cas n'est possible que si $3/2 < n < 5/3$).

5. Les résultats qui précèdent fournissent des conditions nécessaires. Elles ne sont pas suffisantes. Il faut encore qu'en suivant la courbe intégrale du point image de la face amont du choc au point image de la face aval, ζ prenne la même valeur aux deux extrémités de l'arc. Il semble difficile de faire une étude analytique précise de cette condition. Ayant fait le choix d'un arc acceptable dans le demi-plan $t > n^2$, on dispose encore d'un paramètre pour tracer l'arc issu de C dans le demi-plan complémentaire, et par suite on peut espérer pouvoir choisir la valeur de ce paramètre pour satisfaire à cette dernière exigence.

6. Nous avons effectivement développé les calculs numériques dans le cas où $n = 3/2$, et construit ainsi une famille de solutions dépendant d'un paramètre. Signalons ce résultat remarquable : pour tous ces écoulements, l'écoulement en aval du choc est supersonique. Il serait intéressant de savoir s'il en est toujours ainsi pour toutes les valeurs de n acceptables.

(*) Séance du 1er décembre 1958.
(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1190.

HYDRAULIQUE. — *Recherches expérimentales sur les intumescences dans les canaux de section quelconque. Application de la méthode graphique* S(Q) *pour le calcul de la propagation des intumescences.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Pierre Duffour**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente, nous avons exposé une méthode graphique permettant la détermination de la surélévation du plan d'eau due au passage d'une intumescence dans un canal de section quelconque. Les expériences correspondantes réalisées dans divers canaux (modèles réduits de canaux d'usines) des Laboratoires d'Hydraulique de Toulouse sont résumées dans la présente Note.

Nous avons ainsi utilisé pour ces essais :

1° Un canal à section trapézoïdale à l'échelle 3/100e le canal d'amenée de l'usine de Palaminy. Ce canal à l'échelle grandeur réelle a une longueur de 5 702 m, une pente de 15 cm/km. Sa section est définie comme suit : Largeur du radier 5,50 m et pente des berges 2/3. A l'aval, au bout d'une galerie en charge, une vanne à glissière permet l'ouverture ou la fermeture

rapide du débit. A l'amont du modèle représentant, 2 960 m du canal, l'alimentation est assurée par un bassin à large déversoir assurant un niveau pratiquement constant quel que soit le débit.

2° Une galerie à section circulaire représentant à l'échelle 1/27,25 la galerie de fuite à l'usine de l'Hermitage d'Asson; les caractéristiques de cette installation sont les suivantes :

Largeur totale : 2 500 m et de pente : 0,7 ‰;

Section : 23,25 m².

A l'aval, la restitution se fait par un canal de fuite qui assure la récupération de l'énergie cinétique de l'eau à la sortie de la galerie.

Les diverses expériences suivantes ont été réalisées :

a. Fermeture brusque du distributeur des turbines à l'aval du canal d'amenée de l'usine de Palaminy. — Le canal d'amenée de la chute de Palaminy est entièrement revêtu de béton brut de coffrage métallique; la perte de charge est caractérisée par la valeur du coefficient de Strickler $K = 57$. Sa longueur est de 5 702 m avec une pente uniforme de 15 cm/km, côté amont du radier 252,65, côté aval 251,78. Le débit équipé est de 130 m³/s. Le canal est alimenté à l'amont par une prise d'eau sur la Garonne; il se raccorde à l'aval à un bassin de mise en charge accolé à l'usine. Nous avons étudié le cas de propagation d'une intumescence provoquée par l'arrêt brusque du débit total de 130 m³/s. Les conditions initiales correspondent à une ligne d'eau d'un régime graduellement varié dont les côtés extrêmes sont : côté amont : 259,40 et côté aval : 259,21.

La construction graphique a été réalisée en tenant compte de la perte de charge et de la pente du fond du canal, par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique. Les résultats théoriques déduits de la construction graphique [méthode de H (E) et S (Q)] et les résultats obtenus par enregistrement sur le modèle ont été comparés pour quatre points situés respectivement à 0-570-1140 et 2 566 m de l'aval du canal. La comparaison montre la bonne concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales, si l'on tient compte du fait que les point employés ne fournissent que la valeur moyenne du front d'intumescence (*fig.* 1).

b. Prise de charge linéaire du débit des turbines à l'aval du canal d'amenée de l'usine de Palaminy de 30 *à* 130 m³/s *en* 120 m. — Le plan d'eau est à son niveau moyen, à la cote 259.

La construction graphique a été réalisée en tenant compte de la perte de charge et de la pente du fond du canal par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique. Les résultats théoriques déduits de la construction graphique [méthode de H(Q) et S(Q)] et les résultats obtenus par enregistrement sur le modèle ont été comparés pour les quatre points définis précédemment. La comparaison montre la bonne concordance entre valeurs théoriques et expérimentales (*fig.* 2).

c. Injection brusque d'un débit se superposant à un plan d'eau avec écoulement initial à l'aval de la galerie de fuite de l'usine de l'Hermitage d'Asson. — Pour des raisons de visualisation, le modèle a été réalisé en tuyaux à section circulaire, en polyvinyl. Le débit équipé est de 56 m³/s sur l'ouvrage. Le radier aval est à la cote 255,70; le coefficient de Strickler pour la galerie réelle est K = 75.

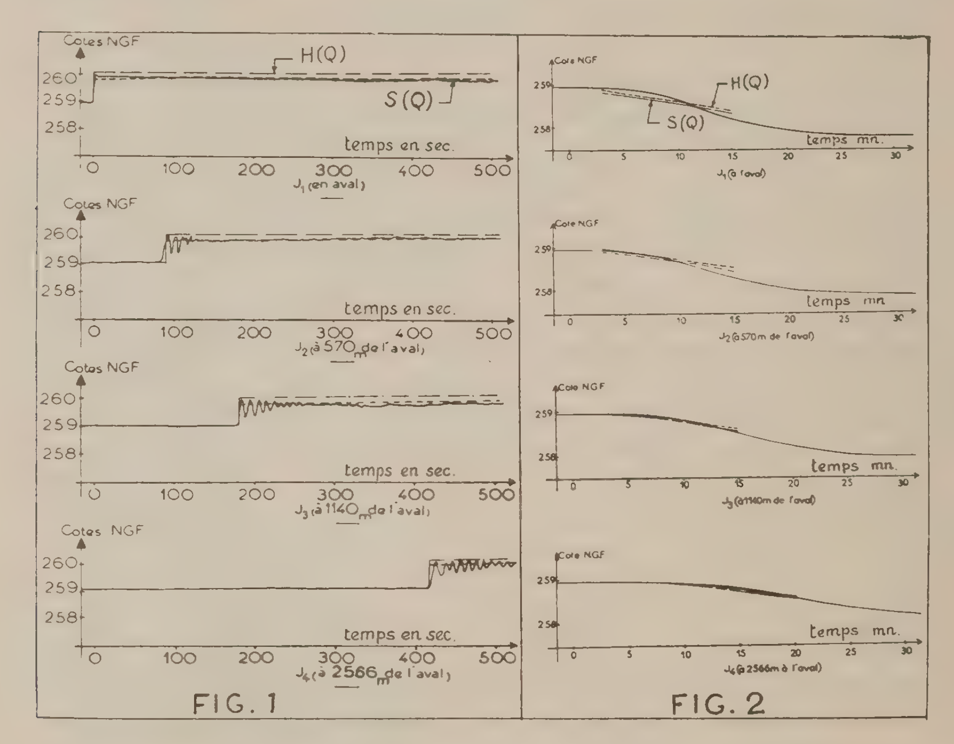


FIG. 1 FIG. 2

La construction graphique a été réalisée en tenant compte de la perte de charge et de la pente du fond du canal, par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique. Les résultats théoriques déduits de la construction graphique [méthode S (Q)] et les résultats obtenus par enregistrement sur le modèle ont été comparés pour cinq points situés respectivement à 503 m, 1001, 1500, 1997 m de l'aval. La comparaison montre une assez bonne concordance entre valeurs théoriques et expérimentales.

Les études poursuivies ont permis de proposer une méthode graphique fournissant un degré de précision convenable, compte tenu du fait que sa mise en œuvre ne comprend pas de difficultés plus grandes que la méthode de Bergeron.

Les expériences ont confirmé la concordance des résultats obtenus et justifient l'emploi de la méthode; en particulier, une bonne approxi-

mation est fournie par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

RHÉOLOGIE. — *Sur l'interprétation physique de l'effet Weissenberg.* Note de MM. **Paul Anglès d'Auriac** et **Henri Gérodolle**, présentée par M. Henri Villat.

L'effet Weissenberg, dont on trouve la description notamment dans ([1]), a suscité deux sortes d'explications. L'une met en jeu une viscosité liquide non newtonienne, l'autre un phénomène de grande élasticité solide.

A l'appui de cette dernière on a déjà remarqué que l'effet Weissenberg pouvait s'obtenir par dissolution d'un solide à grande élasticité comme le caoutchouc dans du toluène, liquide peu visqueux et newtonien [*cf.* ([1])].

Nous avons effectué une série d'expériences qualitatives montrant que l'effet obtenu par une dissolution pouvait être obtenu, dans certaines conditions, par une simple suspension.

Nous avons opéré constamment sur des liquides newtoniens ne présentant pas en eux-mêmes l'effet Weissenberg. La poudre en suspension était une poudre plus ou moins fine, de caoutchouc plus ou moins élastique.

Les conclusions qualitatives de cette série d'essais sont les suivantes :

Plus la viscosité du liquide est faible plus doit être fine la poudre suspendue (à concentration égale), pour que le phénomène de Weissenberg apparaisse.

Par ailleurs, l'effet Weissenberg croît avec la concentration de la poudre et croît aussi avec l'élasticité du matériau constituant la poudre.

Avec une poudre très grossière (grains de 1 à 2/10e de millimètre) fabriquée à partir d'un caoutchouc très élastique (chambre à air), et une concentration de l'ordre de 20 % de caoutchouc, on obtient déjà un effet Weissenberg très prononcé, à condition d'employer des liquides assez visqueux, tels que miel liquide du commerce et huile de graissage (Antar S_2).

Ces deux liquides, pris isolément, n'ont pas fait apparaître la moindre trace d'effet Weissenberg.

Il résulte de cela que la théorie d'Einstein sur la viscosité des solutions (théorie d'après laquelle on considère une dissolution comme une suspension de grains très petits, ayant conservé leurs propriétés solides, dans un liquide ayant conservé sa viscosité propre) semble suffisante pour expliquer l'effet Weissenberg.

Bien que qualitatives, les expériences relatées ci-dessus sont suffi-

santes pour justifier l'intérêt d'une étude quantitative prenant comme point de départ l'hypothèse d'Einstein, généralisée en prenant en compte la grande déformation des grains en suspension.

(1) Reiner, *Rhéologie théorique*, Dunod, Paris, 1955, p. 158-168.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'identification de quelques raies coronales.* Note de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Danjon.

La région particulièrement active existant dans la couronne lors de l'éclipse de Khartoum de 1952 a permis à Aly de trouver sur les spectres de l'expédition égyptienne dirigée par Bernard Lyot, un très grand nombre de raies coronales faibles. Parmi ces raies, certaines avaient déjà été observées une fois lors de précédentes éclipses, ainsi λ 4412 (Dunham), λ 3534 (Grotrian), λ 3997 (Allen), etc. et attendaient confirmation avant d'être classées définitivement comme raies coronales, d'autres étaient complètement nouvelles (25 raies jamais observées dont seulement 11 mesurables). Devant cette abondance de nouvelles raies coronales se posait le problème de leur identification. Edlen (1) en 1942, avait déjà identifié les 19 raies coronales les plus fortes, les attribuant aux ions Fe, Ni, Ca et A fortement ionisés. Pour cette identification, Edlen avait calculé de nombreuses séquences isoélectroniques partant d'éléments peu ionisés et extrapolant jusqu'à des éléments ionisés 15 fois. Ces extrapolations étaient parfois sujettes à controverse, ainsi dans la séquence isoélectronique du C I l'extrapolation conduisant au Ca XV était rendue difficile par suite de l'interaction de certains niveaux de la configuration $2s^2 2p^2$. Les calculs théoriques les plus précis pour cette transition $^3P_0 - {}^3P_1$ et la transition associée $^3P_2 - {}^3P_1$ conduisent aux longueurs d'onde λ 5650 et λ 5456 alors que les raies coronales qui leur sont probablement dues sont de longueurs d'onde λ 5694 et 5446. Ceci montre l'ampleur des difficultés rencontrées lors de certaines identifications. Le but de cette Note est double : donner d'abord une preuve « expérimentale » supplémentaire en faveur de l'attribution de la raie coronale jaune λ 5694 au Ca XV, ensuite essayer d'identifier quelques raies coronales en calculant certains termes de séquences isoélectroniques qui, apparemment, n'avaient pas été calculés par Edlen.

1. Dans une condensation coronale existant sur les spectres pris lors de l'éclipse de Khartoum (2), nous avons pu mesurer les largeurs équivalentes des deux raies λ 5694 et λ 5446. En négligeant toute absorption due aux raies de Fraunhofer à l'intérieur de λ 5446, nous avons trouvé que le rapport de ces largeurs équivalentes est égal à 2. Ceci est loin de la valeur 6 trouvée par

Waldmeier et très près des valeurs trouvées par C. Pecker, Billings et Roberts sur des spectres pris au coronographe de Climax. Cette valeur est également compatible avec celle calculée théoriquement par Shklovsky pour les deux transitions du Ca XV. Il semble que ce soit une preuve supplémentaire en faveur de cette identification.

2. Comme une précédente Note l'a montré ([2]), il existait deux zones d'activité fort différentes au bord ouest du Soleil lors de l'éclipse de Khartoum. L'une correspondait à la couronne « calme » et les raies de faible potentiel d'ionisation y étaient les plus intenses, l'autre correspondait à une « condensation coronale » particulièrement riche en raies dues à des ions de fort potentiel d'ionisation. La diversité de ces conditions d'excitation rendait possible la présence dans le spectre de raies dues à des éléments moins abondants que ceux déjà trouvés (Fe, Ni, Ca, A).

a. Notons d'abord qu'Edlen avait été étonné de ne pas trouver certaines raies dont les conditions de formation lui semblaient très favorables. Ainsi une raie due à K XI qui se trouvait dans la séquence isoélectronique de F I, entre deux raies observées, avait été prédite à λ 4260, elle se trouve vraisemblablement à λ 4256.4, où une nouvelle raie coronale d'intensité 2 a été découverte par Aly. De même dans la séquence isoélectronique de Al I, Edlen prévoyait deux raies dues à Mn XIII (λ 6539) et Co XV (λ 4349) elles se trouvent dans les nouvelles raies coronales observées à λ 6535 et λ 4351 vraisemblablement.

Nous avons alors recherché systématiquement au long des séquences isoélectroniques quels étaient les ions de potentiel d'ionisation χ compris entre 200 et 800 V qui pouvaient donner des raies coronales dans la zone des spectres de Lyot (λ 3300-6800 Å). Notre recherche était difficile et ne pouvait qu'être incomplète, de nombreux spectres d'éléments fortement ionisés n'ayant jamais été analysés, même théoriquement. D'autre part, l'absence d'un modèle de couronne rendait très difficile toute estimation de l'intensité de ces raies, indispensable pour une identification certaine (élimination des coïncidences numériques).

b. Dans la séquence isoélectronique de Mg I après une série de termes infrarouges et la raie 7059 due à Fe XV, on note la présence de la raie λ 5774 due à Co XVI et peut-être celle de la raie λ 4744 due à Ni XVII. Les autres termes des transitions sont tous en dehors du domaine visible.

Ion.	$\lambda_{\text{calculé}}$.	λ_{coronal}.
V X	4340	? trois raies voisines
Cr XI	3999	3998
Mn XII	3686	3685
Fe XIII	3389	3388 (Edlen)

c. Dans la séquence isoélectronique de Si I dont le niveau fondamental est un niveau $3s^2 - 3p^2$, Edlen avait calculé la transition ${}^1D_2 - {}^3P_2$ uniquement

pour Fe XIII; en utilisant des interpolations graphiques pour les différents termes intervenant dans le calcul des transitions, nous avons trouvé de nouvelles raies qui selon les calculs de Pasternack ([3]) ont une probabilité de transition très grande.

Les termes des transitions $^3P_2 - {}^3P_1$ et $^3P_1 - {}^3P_0$ ne sont dans le visible qu'à partir de Ni XV déjà trouvé. Mais en calculant la séquence $^3P_1 - {}^1D_2$, très probable selon Pasternack ([3]), nous trouvons

Ion.	$\lambda_{calculé}$.	$\lambda_{coronal}$.
V X....................	3532	3534 (groupe I, Dollfus)
Cr XI..................	3174	3170 (Deslandres)

Les autres termes sont dans l'ultraviolet lointain malheureusement non étudié.

d. Dans la séquence isoélectronique de S I de niveau fondamental $3s^2 - 3p^4$, un calcul des longueurs d'onde des termes les plus probables donne

Ion.	$\chi_{(volts)}$.	$P_2 - P_1$.	$D_2 - P_2$.	$D_2 - P_1$.	$\lambda_{coronal}$.
Cr IX......	210	I. R.	$3300 + x$	$4462 + x$	4467
Mn X......	235	10 000	2920	$4206 + x$	4221
Fe XI......	261	7892	↓	3987	7892-3987
Co XII.....	300	6326	ultraviolet	3801	3801 ?
Ni XIII.....	350	5116	–	3642	5116-3642

Les raies relatives à Fe XI et Ni XIII avaient déjà été trouvées par Edlen. Les deux raies dues à Cr IX et Mn X ont une forte probabilité de transition [Pasternack ([3])], mais il semble que la coïncidence pour λ 3801 soit uniquement numérique, l'autre terme étant absent dans le spectre.

e. Enfin, notons dans la séquence isoélectronique de Cl I la présence vraisemblable d'une raie de Co XI ($\lambda_{calculé} = 5187$ Å, $\lambda_{coronal} = 5188,5$) située dans la séquence entre deux raies de Fe X et Ni XII déjà identifiées.

3. *Conclusion.* — Ce travail sommaire montre que beaucoup reste à faire pour identifier toutes les raies coronales. On a besoin à la fois de spectres de la couronne dans l'infrarouge et l'ultraviolet lointain, de la connaissance même théorique de spectres d'éléments fortement ionisés et enfin d'un modèle de couronne.

([1]) B. Edlen, *Z. Astrophys.*, **22**, 1943, p. 30.
([2]) C. Pecker, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1713.
([3]) S. Pasternack, *Astroph. J.*, **92**, 1940, p. 129.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fondements géométriques de la théorie des spineurs de l'espace à trois dimensions.* Note de M. **Max Morand**, présentée par M. Georges Darmois.

On peut fonder la théorie des spineurs de l'espace à trois dimensions sur une définition nouvelle et plus complète des symétries planes, obtenue par l'adjonction au plan de symétrie d'un sens de rotation destiné à en faire un plan polarisé.

1. Convenons de considérer comme polarisé un plan sur lequel on a choisi un sens de rotation bien déterminé, et considérons comme distincts deux plans polarisés ayant le même support géométrique, mais affectés de sens de rotation opposés. La valeur α de l'angle dièdre formé par deux plans P et P′, ainsi polarisés, se trouve définie de manière unique (à $2k\pi$ près), car la rotation qui amène ces plans l'un sur l'autre, doit également amener en coïncidence leurs sens de rotation.

2. Soit θ l'angle de la rotation résultant du produit des symétries planes définies par les plans polarisés P et P′. Le fait que les plans P et P′ sont polarisés permet de lier d'une manière univoque θ à α par la relation $\theta = 2\alpha$. Les plans polarisés permettent ainsi de déterminer de manière unique (à $4k\pi$ près) l'angle de la rotation résultant du produit de deux symétries planes.

Par exemple, le produit des deux symétries planes, pour lesquelles P et P′ ont le même support géométrique, fournit, soit l'angle de rotation o (à $4k\pi$ près), si les sens de rotation des deux plans coïncident, soit l'angle de rotation 2π (à $4k\pi$ près), si les sens de rotation sont opposés. Le même point de l'espace apparaît ainsi comme lié à des transformations différentes [1], selon qu'il résulte de l'opération identité ou d'une rotation de 2π.

3. La polarisation du plan peut être définie par le choix arbitraire d'une demi-normale, accompagné d'une convention choisie arbitrairement à droite ou à gauche. Mais le plan et sa polarisation sont définis plus simplement, et d'une manière encore plus complète, en se donnant deux vecteurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ ayant même origine, égaux et orthogonaux, et en déterminant *a priori*, par un procédé algébrique convenable, l'ordre dans lequel ces vecteurs sont disposés. Soit i un symbole algébrique dont le carré est égal à -1; nous pouvons distinguer algébriquement $\vec{X}_1$ de $\vec{X}_2$, en formant le vecteur de composantes complexes $\vec{X} = \vec{X}_1 + i\vec{X}_2$.

Notons immédiatement que, suivant les mêmes conventions, les vecteurs $\vec{X}_1$ et $-\vec{X}_2$ définissent le même support géométrique, mais le sens de rotation opposé; de sorte que les vecteurs complexes conjugués $\vec{X} = \vec{X}_1 + i\vec{X}_2$ et

$\vec{X}^* = \vec{X}_1 - i\vec{X}_2$ définissent le même support géométrique, mais deux plans polarisés de manière opposée.

4. On sait que les composantes complexes x, y, z de $\vec{X}_3$, rapportées à un trièdre trirectangle, satisfont à la relation $x^2 + y^2 + z^2 = 0$, c'est-à-dire $z^2 = -(x^2 + y^2)$. En posant $x + iy = -2\eta^2$ et $x + iy = 2\xi^2$, on constate que la définition des vecteurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ peut être obtenue de manière unique à partir des deux nombres complexes (ξ, η) constituant le spineur associé à une situation de $\vec{X}_1$, $\vec{X}_2$, dans l'ordre $\vec{X}_1$, $\vec{X}_2$. On peut, en effet, écrire

$$x = \xi^2 - \eta^2, \qquad y = i(\xi^2 + \eta^2), \qquad z = -2\xi\eta.$$

Par rapport à un trièdre de référence déterminé, un spineur définit donc un plan polarisé de manière unique. Le changement de signe des deux composantes du spineur ne modifie pas la polarisation du plan, car ce changement correspond à une rotation de 2π pour l'ensemble des vecteurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$.

On sait encore qu'il existe nécessairement entre x, y, z et ξ, η les relations

$$(1) \qquad \begin{cases} z\xi + (x - iy)\eta = 0, \\ (x + iy)\xi - z\eta = 0, \end{cases}$$

qu'on peut écrire sous forme matricielle

$$\begin{Vmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} \xi \\ \eta \end{Vmatrix} = 0.$$

L'opérateur

$$X = \begin{Vmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{Vmatrix}$$

fournit une autre manière algébrique de représenter le même plan polarisé. En effet, le plan ayant le même support géométrique, mais polarisé de manière opposée, se trouve défini par l'opérateur

$$X^c = -\begin{Vmatrix} z^* & x^* - iy^* \\ x^* + iy^* & -z^* \end{Vmatrix}$$

et il est manifeste que X^c est distinct de X (et de X^*).

On peut déterminer sans peine le spineur (ξ^c, η^c) : il est associé au plan polarisé défini par $\vec{X}_1$ et $-\vec{X}_2$, c'est-à-dire par X^c, comme (ξ, η) est associé au plan polarisé (en sens inverse) défini par $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$, c'est-à-dire par X. Le spineur (ξ^c, η^c) doit donc obéir aux relations

$$(2) \qquad \begin{cases} z^*\xi^c + (x^* - iy^*)\eta^c = 0, \\ (x^* + iy^*)\xi^c - z^*\eta^c = 0. \end{cases}$$

Les relations complexes conjuguées de (1) donnent

(3) $$\begin{cases} z^*\xi^* + (x^* + iy^*)\eta^* = 0, \\ (x^* - iy^*)\xi^* - z^*\eta^* = 0. \end{cases}$$

On doit finalement avoir $\xi^c = -m\eta^c$, $\eta^c = m\xi^*$.

Mais (ξ^c, η^c) définit $\vec{X}_1$ et $-\vec{X}_2$, de même que (ξ, η) définit $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$:

$$x^* = \xi^{c\,2} - \eta^{c\,2}, \qquad y^* = i\left(\xi^{c\,2} + \eta^{c\,2}\right), \qquad z^* = -2\xi^c\eta^c,$$

c'est-à-dire

$$x^* = m^2(\eta^{2*} - \xi^{2*}), \qquad y^* = im^2(\xi^{2*} + \eta^{2*}), \qquad z^* = 2m^2\xi^*\eta^*.$$

Or

$$x^* = \xi^{2*} - \eta^{2*}, \qquad y^* = -i(\xi^{2*} + \eta^{2*}), \qquad z^* = -2\xi^*\eta^*.$$

Par conséquent $m^2 = -1$, $m = \pm i$. En choisissant arbitrairement le signe +, on obtient

$$\xi^c = -i\eta^*, \qquad \eta^c = i\xi^*.$$

On passe ainsi d'un plan polarisé au plan polarisé de manière opposée par la transformation

$$\begin{Vmatrix} \xi^c \\ \eta^c \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} \xi^* \\ \eta^* \end{Vmatrix}.$$

Les physiciens ont donné à cette transformation le nom de « conjugaison de charge », car le même phénomène magnétique peut être produit par les rotations, en sens opposés, de particules électrisées de signes respectivement opposés.

(1) F. PERRIN, Cours du Collège de France (1947-1948) et Conférence internationale sur les particules élémentaires, Bombay, 1950.

RELATIVITÉ. — *Remarques concernant une Note sur la généralisation du problème de Schwarzschild.* Note (*) de M. **THÉOPHILE T. VESCAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

La forme exacte du ds^2 mentionné dans la Note, insérée dans les *Comptes rendus* du 4 décembre 1957, t. 245, p. 2014, *est* comme dans nos travaux antérieurs

$$ds^2 = c^2\left(1 - \frac{2W}{c^2}\right)dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{2W}{c^2}} - r^2\,d\theta^2 - r^2\sin^2\theta\,d\varphi^2;$$

$W = W(r)$ étant l'énergie potentielle de l'unité de masse. On trouve, par exemple, cette formule correcte, utilisée effectivement dans les calculs, dans

l'article *Recherches sur la nature probable de certaines forces atomiques et nucléaires* (1).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Revue de Physique*, Bucarest, 2, 1957, n° 2, p. 175-181.

RELATIVITÉ. — *Sur une autre forme des équations du champ dans une théorie unitaire du type Einstein-Schrödinger.* Note de Mme LIANE BOUCHE, présentée par M. Louis de Broglie.

Généralisation du mode d'obtention des équations du champ par l'introduction d'une fonction d'action adaptée.

On sait que les équations de la théorie d'Einstein-Schrödinger se déduisent d'un principe variationnel appliqué à la densité scalaire $\mathcal{H} = \mathfrak{g}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}$, $R_{\mu\nu}$ étant le tenseur de Ricci formé à partir d'une connexion affine quelconque $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$. Toutefois on est amené à effectuer le changement de connexion affine

$$(1) \qquad L^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \frac{2}{3}\delta^\rho_\mu \Gamma_\nu \qquad \text{avec} \quad \Gamma_\nu = \Gamma^\rho_{\nu\rho}, \qquad L_\nu = L^\rho_{\nu\rho} = 0,$$

pour exprimer de façon plus simple les équations obtenues par les variations indépendantes $\delta\Gamma^\rho_{\mu\nu}$ et $\delta\mathfrak{g}^{\mu\nu}$. Les équations de la théorie font alors intervenir d'une part une connexion affine $L^\rho_{\mu\nu}$ à vecteur de torsion nul, d'autre part un quadrivecteur indépendant Γ_μ.

Nous nous proposons d'utiliser la méthode des variations en introduisant *a priori* une connexion affine particulière $L^\rho_{\mu\nu}$ à vecteur de torsion nul, et le quadrivecteur Γ_μ satisfaisant *éventuellement* la relation $\vec{\Gamma}^2 = -\alpha^2$.

Nous considérons la fonction d'action

$$\mathcal{L}_0 = \mathfrak{g}^{\mu\nu} W_{\mu\nu} + 2\sigma^\mu L_\mu + \mathfrak{g}^{\mu\nu}\Theta_{\mu\nu} + \lambda(\mathfrak{g}^{\mu\nu}\Gamma_\mu\Gamma_\nu + \alpha^2\sqrt{-g}),$$

où $W_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci relatif à la connexion affine $L^\rho_{\mu\nu}$, $\Theta_{\mu\nu}$ est un tenseur fonction des seules composantes Γ_μ et de leurs dérivées, σ^μ et λ les multiplicateurs de Lagrange introduits respectivement par les conditions $L_\mu = 0$ et $\vec{\Gamma}^2 = -\alpha^2$.

Nous utilisons alors dans le cas général le principe variationnel

$$\delta \int \mathcal{L}_0 \, d\tau = 0$$

avec les conditions habituelles, c'est-à-dire en supposant que les $L^\rho_{\mu\nu}$, Γ_μ et $\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ sont des variables indépendantes et que leurs variations $\delta L^\rho_{\mu\nu}$, $\delta\Gamma_\mu$ et $\delta\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ s'annulent à la limite du domaine d'intégration.

Les équations de la théorie sont alors :

(I) $$G_{\rho}^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial L_{\mu\nu}^{\rho}} - \partial\sigma \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial(\partial\sigma L_{\mu\nu}^{\rho})} = 0,$$

(II) $$\pi^{\mu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \Gamma\mu} - \partial\sigma \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial(\partial\sigma \Gamma_{\mu})} = 0,$$

(III) $$J_{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial g^{\mu\nu}} = 0.$$

Pour le groupe d'équations (I), il vient

(I.1) $$G_{\rho}^{\mu\nu} = -\partial_{\rho}\mathcal{G}^{\mu\nu} + \mathcal{G}^{\mu\nu}L_{\rho\lambda}^{\lambda} - \mathcal{G}^{\mu\alpha}L_{\rho\alpha}^{\nu} - \mathcal{G}^{\alpha\nu}L_{\alpha\rho}^{\mu} + \delta_{\rho}^{\nu}(\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\mu\alpha} + \mathcal{G}^{\alpha\beta}L_{\alpha\beta}^{\mu}) + \sigma^{\mu}\delta_{\rho}^{\nu} - \sigma^{\nu}\delta_{\rho}^{\mu} = 0.$$

Après contraction en ρ et μ, puis en ρ et ν, on obtient

(I.2) $$\sigma^{\nu} = \frac{2}{3}\mathcal{F}^{\nu}, \qquad \sigma^{\mu} = -\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\mu\alpha} - \mathcal{G}^{\alpha\beta}L_{\alpha\beta}^{\mu} \qquad \text{où} \quad \mathcal{F}^{\nu} = \partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\nu\alpha}}.$$

D'où en remplaçant σ^{μ} et σ^{ν} par leurs expressions dans (I.1) :

(I.3) $$\boxed{\mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta_{\rho}^{\mu}\mathcal{F}^{\nu}.}$$

Ce résultat a déjà été obtenu [1] en partant de certaines connexions affines particulières à vecteur de torsion nul. Nous voyons ici que le résultat est indépendant de l'expression de $L_{\mu\nu}^{\rho}$ en fonction d'une connexion plus générale $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$ et notamment de la définition (1).

Le groupe d'équations (I.3) peut encore s'écrire

(I.4) $$g^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta_{\rho}^{\mu}f^{\nu} + \frac{1}{3}g^{\mu\nu}g_{\rho\sigma}f^{\sigma} \qquad \text{ou} \quad f^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{-g}}\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\nu\alpha}}.$$

De la contraction du groupe d'équations (I.3), ou de (I.2) nous tirons :

(I.5) $$\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\mu\alpha} + \mathcal{G}^{\alpha\beta}L_{\alpha\beta}^{\mu} = -\frac{2}{3}\mathcal{F}^{\mu}.$$

Pour le groupe d'équations (II) où l'on pose par exemple

$$\Theta_{\mu\nu} = p\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} + q(\partial_{\mu}\Gamma_{\nu} - \partial_{\nu}\Gamma_{\mu}),$$

il vient

(II.1) $$\pi^{\mu} = 2(p+\lambda)g^{\underline{\mu\alpha}}\Gamma_{\alpha} + 2q\mathcal{F}^{\mu} = 0.$$

Enfin pour le groupe d'équations (III), il vient

(III.1) $$J_{\mu\nu} = W_{\mu\nu} + \Theta_{\mu\nu} + \lambda\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} + \frac{1}{2}\lambda\alpha^2 g_{\mu\nu} = 0.$$

Ceci conserve les principes essentiels de la théorie d'Einstein-Schrödinger (cas unitaire extérieur). Toutefois pour élargir éventuellement ce cadre, par

exemple comme D. Sciama et W. Bonnor, en introduisant un apport phénoménologique $\mathcal{L}_1$, nous considérons la fonction d'action

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1 \qquad \text{avec} \quad \sqrt{-g}\, T_{\mu\nu} = -\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial g^{\mu\nu}}.$$

Les deux premiers groupes d'équations ne sont pas modifiés, seul le troisième change et devient

$$\text{(III.2)} \qquad W_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} - \lambda \Gamma_\mu \Gamma_\nu \quad T_{\mu\nu} \quad \frac{1}{2} g_{\mu\nu} T.$$

Remarque. — Pour retrouver la théorie d'Einstein-Schrödinger il suffit de poser dans l'équation (II.1)

$$p = \lambda = 0, \qquad q = -\frac{2}{3}.$$

Nous obtenons alors à partir de (II.1) la condition bien connue $\mathfrak{F}^\mu = 0$.

Par contre si $p = q = \lambda = 0$, aucune condition n'est imposée à $\mathfrak{F}^\mu$ qui démeure complètement arbitraire [1].

[1] *Cf.* M. A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié d'Einstein et quelques-uns de ses développements*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, Note II, p. 129.

RELATIVITÉ. — *Sur le tenseur d'impulsion-énergie dans le schéma fluide parfait en théorie de Jordan-Thiry* [1]. Note de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous voulons définir le schéma fluide parfait de la théorie de Jordan-Thiry susceptible de généraliser formellement le schéma fluide parfait de la Relativité générale. Pour cela, nous introduirons dans le tenseur d'impulsion-énergie, outre le terme $r\, v_\alpha v_\beta$, un terme de pression.

1. Les notations sont celles employées par F. Hennequin [2]. Nous rapportons la variété différentiable V_5 à cinq dimensions à un système de coordonnées locales privilégié qui est dit adapté à l'isométrie à un paramètre $\vec{\xi}$, c'est-à-dire qui est tel que

$$\xi^0 = 1, \qquad \xi^i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4), \qquad \partial_0 \gamma_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4),$$

$d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}(x^\lambda)\, dx^\alpha dx^\beta$ étant la métrique hyperbolique normale définie sur V_5

$$x^4 = ct, \qquad \xi^2 = -\gamma_{00} > 0, \qquad \beta \varphi_i \gamma_{00} = \gamma_{0i}.$$

Nous choisissons comme tenseur d'impulsion énergie :

$$\Theta_{\alpha\beta} = r\, v_\alpha v_\beta - l\, \gamma_{\alpha\beta},$$

r et l sont des fonctions scalaires positives.

Le vecteur $\vec{v}$ de composantes v^α est tel que $v^\alpha v_\alpha = \pm 1 = \varepsilon$. On montre par une méthode analogue à celle employée par A. Lichnerowicz ([3]), que r, π et les v_α sont indépendants de la variable x^0. Les trajectoires dans V_5 de $\vec{v}$ sont appelées lignes de courant pentadimensionnelles.

Les équations de champ s'écrivent dans le cas unitaire intérieur :

$$(a) \qquad S_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta},$$

$S_{\alpha\beta}$ étant le tenseur conservatif d'Einstein dans V_5.

Nous allons déterminer r et l de façon à retrouver en première approximation la théorie provisoire de l'Électromagnétisme.

2. Traduction dans V_4 des équations de champ du cas unitaire intérieur :

V_4 sera munie de la métrique $\overset{*}{ds}{}^2 = g^*_{ig}\, dx^i\, dx^j$:

$$g^*_{ij} = \xi g_{ij}, \qquad g_{ij} = \gamma_{ij} - \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0j}}{\gamma_{00}}, \qquad ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j.$$

On sait qu'en chaque point x de V_5, on peut définir un repère orthonormé. En effet $d\sigma^2$ peut se mettre sous la forme

$$d\sigma^2 = -(\omega^{\underline{0}})^2 - (\omega^{\underline{1}})^2 - (\omega^{\underline{2}})^2 - (\omega^{\underline{3}})^2 + (\omega^{\underline{4}})^2,$$
$$\omega^{\underline{0}} = \xi(dx^0 + \beta\varphi_i\, dx^i), \qquad \omega^{\underline{i}} = A^{\underline{i}}_j\, dx^j, \qquad dx^i = A^i_{\underline{j}}\, \omega^{\underline{j}}.$$

Les $\omega^{\underline{\alpha}}$ sont des formes locales de Pfaff par rapport aux dx^α et les $\omega^{\underline{i}}$ son indépendantes de dx^0.

Le passage des repères naturels aux repères orthonormés s'effectuent dans V_4 :

a. à l'aide des matrices $(A^{\underline{i}}_j)$ et $(A^i_{\underline{j}})$, si V_4 est munie de la métrique ds^2 ;

b. à l'aide de la matrice $(\sqrt{\xi}\, A^{\underline{i}}_j)$ et de son inverse, si V_4 est munie de la métrique $\overset{*}{ds}{}^2$:

$$\gamma_{\underline{0}\,\underline{i}} = 0, \qquad g^*_{\underline{i}\,\underline{j}} = g_{\underline{i}\,\underline{j}} = \gamma_{\underline{i}\,\underline{j}}, \qquad v^\alpha = \frac{dx^\alpha}{d\lambda}, \qquad d\lambda^2 = \varepsilon\, d\sigma^2;$$
$$\overset{*}{u}{}^i = \frac{dx}{\overset{*}{ds}}, \qquad v_i = \sqrt{\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2}\, u^*_{\underline{i}}, \qquad \varepsilon + (v_{\underline{0}})^2 > 0, \qquad v_0 = \xi v_{\underline{0}},$$

L'équation de champ obtenue pour $\alpha = 0$, $\beta = 0$ fournit une équation que doit vérifier ξ. Elle n'est pas intéressante pour ce travail. Écrivons les 14 autres équations de champ à l'aide des termes de V_4 munie de la métrique $\overset{*}{ds}{}^2$:

$\overset{*}{\nabla}$, opérateur de dérivation covariante ; $F^*_{ij} = \partial_i\varphi_j - \partial_j\varphi_i$; $H^*_{ij} = \xi^3 F^*_{ij}$;

$$\mathfrak{T}^*_{ij} = \frac{1}{4\pi c^2}\left[\frac{1}{4} g^*_{ij} H^*_{kl} \overset{*}{F}{}^{kl} - \frac{1}{2}(H^{*k}_i F^*_{jk} + H^*_{jk} F^{*k}_i)\right].$$

En utilisant les méthodes de calcul de F. Hennequin ([2]) pour le calcul des

premiers membres, les équations de champ s'écrivent

$$\widehat{\overset{\star}{S}_{\underline{i}\underline{j}}}+3\,\overset{\star}{g}_{\underline{i}\underline{j}}\overset{\star}{g}^{\underline{p}\underline{q}}\,\partial_{\underline{p}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)\partial_{\underline{q}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)-6\,\partial_{\underline{i}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)\partial_{\underline{j}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)-\beta^2.2\pi c^2\overset{\star}{\mathfrak{C}}_{\underline{i}\underline{j}}$$
$$=\frac{r}{\xi}\left[\varepsilon+(v_{\underline{0}})^2\right]\overset{\star}{u}_{\underline{i}}\overset{\star}{u}_{\underline{j}}-\frac{l}{\xi}\overset{\star}{g}_{\underline{i}\underline{j}},$$
$$\beta\,\overset{\star}{\nabla}_{\underline{j}}\overset{\star}{H}^{\underline{j}}{}_{\underline{i}}=2r\sqrt{\xi}\,v_{\underline{0}}\sqrt{\varepsilon+(v_{\underline{0}})^2}\,\overset{\star}{u}_{\underline{i}}\qquad(v_0=v_{\underline{0}}\xi).$$

En comparant ces équations avec celles de la Relativité générale

$$\widehat{\overset{\star}{S}_{\underline{i}\underline{j}}}=\chi_0\left[\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{\star}{u}_{\underline{i}}\overset{\star}{u}_{\underline{j}}-\frac{p}{c^2}\overset{\star}{g}_{\underline{i}\underline{j}}+\overset{\star}{\mathfrak{C}}_{\underline{i}\underline{j}}\right],\qquad \overset{\star}{\nabla}_j\overset{\star}{H}^{\underline{j}}{}_{\underline{i}}=-4\pi\mu\,\overset{\star}{u}_{\underline{i}},$$

on obtient

(1) $$\chi_0=\beta^2.2\pi c^2,$$

(2) $$-4\pi\mu\beta=2rv_{\underline{0}}\sqrt{\xi}\sqrt{\varepsilon+(v_{\underline{0}})^2},$$

(3) $$\chi_0[\rho+p\,|\,c^2]\xi=r[\varepsilon+(v_{\underline{0}})^2],$$

(4) $$l=\xi\left[\chi_0\frac{p}{c^2}-3g^{\underline{p}\underline{q}}\,\partial_{\underline{p}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)\partial_{\underline{q}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)\right];$$

χ_0, facteur de gravitation; ρ, densité de matière; μ, densité de charge; p, pression.

Les équations (1) et (4) déterminent respectivement β et l. Déterminons v_0 et r à l'aide des équations (2) et (3). Pour simplifier l'écriture faisons intervenir l'expression A :

$$A=\frac{\mu}{\beta c^2(\rho+p\,|\,c^2)},$$

(2′) $$v_{\underline{0}}=\frac{-A\xi}{\sqrt{\varepsilon(\xi^3-A^2)}},$$

(3′) $$r=\chi_0\varepsilon\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\left(1-\frac{A^2}{\xi^3}\right)\xi.$$

La condition $\varepsilon(\xi^3-A^2)>0$ est la traduction de la condition $\varepsilon+(v_{\underline{0}})^2>0$.

Le schéma fluide parfait en théorie de Jordan-Thiry est donc déterminé par les équations (*a*), (1), (4), (2′) et (3′) avec la condition $\varepsilon(\xi^3-A^2)>0$.

Si $\varepsilon=+1$ (resp. $\varepsilon=-1$), on obtient les lignes de courant telles que $d\sigma^2>0$ (resp. $d\sigma^2<0$).

(1) Y. Thiry, *Thèse*.

(2) F. Hennequin, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(3) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, p. 86.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'invariance de renversement de masse et la forme des interactions.* Note de MM. **Takehiko Takabayasi** et **Varadarata Venkata Raman**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'hypothèse de l'invariance par rapport au renversement de masse — définie convenablement —, avec celle de l'invariance par renversement du temps, conduit uniquement à toutes les interactions connues entre les « particules anciennes », celles qui conservent la parité ainsi que celles qui ne le conservent pas.

Les interactions entre les particules élémentaires sont soit du type scalaire soit du type vectoriel. Dans quelques-unes, la parité et la conjugaison de charge sont conservées et dans d'autres elles ne le sont pas. Nous voulons démontrer qu'on peut déduire d'un principe universel toutes les formes de couplages qui sont apparemment différentes.

Pour limiter les formes possibles d'interactions on a les principes généraux suivants :

(I) hermiticité (condition de la Mécanique quantique);

(II) l'invariance relativiste (c'est-à-dire l'invariance par rapport aux transformations *propres* de Lorentz);

(III) l'invariance de jauge (la conservation de charge).

En plus on faisait généralement deux autres hypothèses :

(IV) l'invariance par réflexion d'espace;

(V) l'invariance par conjugaison de charge.

Or, on sait maintenant que ceux-ci ne sont pas des principes universels. Nous proposons de les remplacer par les principes suivants :

(IV′) l'invariance par renversement du temps (autrement dit, l'invariance-CP),

(V′) l'invariance par rapport aux transformations de renversement de masse, *définies convenablement* (*voir* ci-dessous).

Nous verrons que les postulats (IV′) et (V′) sont d'une portée plus grande que (IV) et (V).

Comme on le sait, le lagrangien d'un champ libre de Dirac est invariant par [1]

$$m \to -m, \qquad \psi \to \gamma_5 \psi \qquad (\bar{\psi} \to -\bar{\psi}\gamma_5). \tag{1}$$

Ainsi (1) définit la transformation de renversement de masse pour un champ de Fermi [2]. Nous postulons que *la transformation* (1) *doit s'appliquer simultanément aux multiplets d'iso-spin*, de sorte que la fonction d'onde du nucléon transforme par

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_n \\ \psi_p \end{pmatrix} \to \gamma_5 \Psi. \tag{2}$$

Les leptons ne forment pas d'iso-multiplets, donc la transformation (1) doit être appliquée séparément à chacun des champs de leptons.

Pour un champ de Bose on a deux alternatives de la transformation de renversement de masse, à savoir

$$(3)\qquad m \rightarrow -m, \qquad \Phi \rightarrow \Phi$$

ou

$$(4)\qquad m \rightarrow -m, \qquad \Phi \rightarrow -\Phi.$$

Pour le champ électromagnétique on prend (3) :

$$(5)\qquad A_\mu = \text{invariant},$$

tandis qu'on suppose que le méson π transforme par (4); c'est-à-dire que

$$(6)\qquad m \rightarrow -m, \qquad \varphi \rightarrow -\varphi \quad (\varphi \equiv \varphi_1 + i\varphi_2), \qquad \varphi_3 \rightarrow -\varphi_3.$$

Les isotriplets φ_i doivent encore se transformer simultanément.

Nous examinons maintenant les conséquences de nos postulats (I), (II), (III), (IV′) et (V′) que nous imposons sur toutes les interactions.

1° Pour l'interaction électromagnétique (pour un champ de Fermi) les principes (I) et (II) admettent les types de couplage suivants :

$$(7)\qquad \text{couplage vectoriel : } \quad i(e\bar{\psi}\gamma_\mu\psi + e'\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_5\psi)A_\mu,$$

$$(8)\qquad \text{couplage tensoriel : } \quad (i\mu\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\psi + \mu'\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_5\psi)F_{\mu\nu}.$$

Chaque terme de (7) est invariant par renversement de masse, mais le second terme se rejette en raison de la condition (III). D'autre part le couplage de Pauli (8) est exclu par (V′). Nous retrouvons ainsi le couplage bien connu comme la seule possibilité.

2° Pour l'interaction de méson-nucléon on peut supposer ([3])

$$(9)\qquad \text{couplage scalaire : } \quad (g_1\bar{\Psi}\tau_i\Psi + ig\bar{\Psi}\gamma_5\tau_i\Psi)\varphi_i,$$

$$(10)\qquad \text{couplage vectoriel : } \quad i(f_1\bar{\Psi}\gamma_\mu\tau_i\Psi + f\bar{\Psi}\gamma_\mu\gamma_5\tau_i\Psi)\partial_\mu\varphi_i.$$

Tous les deux termes de (9) sont invariants dans notre renversement de masse, (2) et (6). Cependant, ils ont différentes propriétés pour le renversement du temps, donc ils ne peuvent pas coexister. Par un choix convenable de la parité intrinsèque de renversement du temps, le second terme de (9) est choisi. D'autre part, les couplages (10) sont exclus par (V′).

3° L'interaction de Fermi est donnée en général par

$$(11)\qquad L_F = \sum_X C_X(\bar{\psi}_a O_X \psi_b)(\bar{\psi}_c O_X \psi_d) + \sum_X C'_X(\bar{\psi}_a O_X \psi_b)(\bar{\psi}_c O_X \gamma_5 \psi_d) + \text{h. c.}$$

Nous considérons d'abord le cas où (a, b) sont des iso-doublets de baryons, et c et d sont des leptons, comme dans le cas de désintégration-β. L'invariance par (1) pour chacun de c et d exclut les couplages S, T et P, tout en donnant

les relations $C_V = C'_V$, $C_A = C'_A$. Alors (11) se réduit à

$$(12) \quad L_F = C_V(\overline{\psi}_a\gamma_\mu\psi_b)(\overline{\psi}_c\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_d) + C_A(\overline{\psi}_a\gamma_\mu\gamma_5\psi_b)(\overline{\psi}_c\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_d) + \text{h. c.},$$

ce qui satisfait déjà à l'invariance par renversement de masse pour les doublets de baryons. (12) représente les couplages mixtes de V et A; la relation d'en plus,

$$(13) \qquad C_V \neq C_A,$$

impliquée dans l'interaction de Feynman-Gell-Mann ne résulte pas.

Considérons ensuite le cas où a et b sont également des leptons, comme dans le cas de désintégration de μ. Alors, l'invariance par (1) est exigée séparément pour a et b, et cette fois on en obtient (13).

On sait empiriquement que (13) n'est pas valable pour la désintégration-β, tandis qu'elle est applicable à la désintégration de μ. Ainsi notre résultat ci-dessus est convenable.

Nous avons vu que sans postuler (IV) et (V) on arrive aux couplages qui satisfont à (IV) et (V) dans le cas d'interactions électromagnétiques et de Yukawa. Ceci est dû à la nature simple de ces interactions où interviennent seulement *deux* sortes de champ (le doublet de baryon étant toujours considéré comme un champ unique), les conditions (I), (II) et (III) jouant des rôles bien sensibles. L'interaction de Fermi représente une interaction plus complexe où *trois* champs différents interagissent directement. Cette circonstance permet la coexistence de la partie qui conserve la parité avec celle qui ne le fait pas. En effet le principe de renversement de masse exige le mélange des quantités égales de toutes les deux parties. .

4° Dans la désintégration du méson π, interviennent également trois sortes de champs; donc la parité ne doit pas être conservée. Bien qu'on considère ce processus comme ayant lieu par l'intermédiaire de l'interaction de Fermi, on peut aussi bien le traiter d'une interaction directe. Alors celle-ci est de la forme générale :

$$(14) \qquad L' = \overline{\psi}_\mu(a + b\gamma_5)\psi_\nu\varphi + i\overline{\psi}_\mu\gamma_\mu(c + d\gamma_5)\psi_\nu\partial_\mu\varphi + \text{h. c.}$$

Notre principe (V′) exige que L′ soit invariant aussi bien pour $\psi_\nu \to \gamma_5\psi_\nu$, $\varphi \to -\varphi$, que pour $\psi_\mu \to \gamma_5\psi_\mu$, $\varphi \to -\varphi$. Il s'en suit que $a = b = 0$, $c = -d$. On arrive ainsi au couplage unique

$$(15) \qquad L' = ig\overline{\psi}_\mu\gamma_\mu(1-\gamma_5)\psi_\nu\partial_\mu\varphi + \text{h. c.}$$

(1) Sakurai (*Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 649) a remarqué que l'invariance par renversement de masse, appliquée séparément à chacun des champs qui interviennent dans l'interaction de Fermi, donne le couplage de Feynman-Gell-Mann (*Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193).

(2) On peut également prendre, plus généralement, $\psi \to \eta\gamma_5\psi$ ($\eta = \pm 1, \pm i$). Mais nous avons fixé comme $\eta = 1$ pour arriver au neutrino gauche dans les interactions de Fermi.

Ceci implique la supposition que tous les champs de Fermi possèdent la même parité intrinsèque de masse.

([3]) On suppose ici « l'indépendance de charge ». Ceci est en bon accord avec notre règle (2) et (6), mais ceci n'est pas essentiel pour notre argument.

(Institut Henri Poincaré.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Utilisation de la transformation de Fourier pour l'étude des points singuliers du spectre de fréquence d'un cristal.* Note de MM. **Alexei Maradudin** et **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

1. Pour une classe étendue de fonctions $f(\alpha)$, dont la transformée de Fourier :

$$F(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\alpha x} f(\alpha)\, d\alpha, \tag{1}$$

n'est pas analytique à l'origine ([1]), le comportement de $F(x)$, pour $x = 0$, est déterminé par le comportement asymptotique de $f(\alpha)$ pour les grandes valeurs de $|\alpha|$. De même, si $f(\alpha) = g(\alpha)\exp ix_0\alpha$, le comportement de $g(\alpha)$ pour $|\alpha| \to \infty$, détermine celui de $F(x)$ au voisinage de x_0. Les fonctions utilisées aux paragraphes suivants appartiennent à cette classe.

2. Si l'on appelle $\omega^2(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)$ les carrés des fréquences de vibration d'un réseau cristallin correspondant au vecteur d'onde $(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)$, la densité spectrale des ω^2 est donnée par ([2])

$$G(\omega^2) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\alpha\omega^2} f(\alpha)\, d\alpha. \tag{2}$$

où

$$f(\alpha) = \mathrm{E}\{e^{i\alpha\omega^2}\} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\cdots\int e^{i\alpha\omega^2(\varphi_1,\ldots,\varphi_n)}\, d\varphi_1\ldots d\varphi_n \tag{3}$$

Ω étant le volume de la maille unité du réseau réciproque. Au voisinage d'un point critique analytique défini en ([3]), ω^2 possède un développement qui peut s'écrire :

$$\omega^2 = \omega_0^2 + a(\varepsilon_1\varphi_1^2 + \varepsilon_2\varphi_2^2 + \ldots + \varepsilon_n\varphi_n^2) + O(\varphi^3), \tag{4}$$

où $a > 0$ et $\varepsilon_p = \pm 1$. Le nombre de ε négatifs est l'indice I du point critique. Si dans l'expression (3), on remplace ω^2 par les deux premiers termes de (4) et intègre dans tout l'espace on commet une erreur qui porte seulement sur le second terme du développement asymptotique de $g(\alpha) = \exp - i\omega_0^2\alpha f(\alpha)$. Le premier terme de ce développement est donc correctement donné par

$$g(\alpha) = \frac{1}{\Omega}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int e^{i\alpha a(\varepsilon_1\varphi_1^2+\ldots+\varepsilon_n\varphi_n^2)}\, d\varphi_1\ldots d\varphi_n \tag{5}$$

soit en utilisant la formule

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha a\varepsilon\varphi^2}\,d\varphi = \pi^{\frac{1}{2}}\, a^{-\frac{1}{2}}\, e^{\pm i\varepsilon\frac{\pi}{4}} \qquad (+\ si\ \alpha > 0,\ -\ si\ \alpha < 0), \tag{6}$$

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi^{\frac{n}{2}}\, a^{-\frac{n}{2}}\,|\alpha|^{-\frac{n}{2}}\, e^{i\alpha\omega_0^2}\, e^{\pm i\frac{\pi}{4}(n-2\mathrm{I})}. \tag{7}$$

Les transformées de Fourier, au sens des distributions, de ces fonctions sont connues [4].

3. Si l'on applique les considérations précédentes aux réseaux à une, deux, et trois dimensions, on obtient pour G, à une fonction non singulière près de $\omega^2 - \omega_0^2$, les résultats suivants :

Une dimension ($n = 1$); (a) minimum ($\mathrm{I} = 0$); (b) maximum ($\mathrm{I} = 1$) [(a) +, (b) —, dans $f(\alpha)$ et $\mathrm{G}(\omega^2)$] :

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi^{\frac{1}{2}}\, a^{-\frac{1}{2}}\,|\alpha|^{-\frac{1}{2}}\, 2^{-\frac{1}{2}}\, e^{i\alpha\omega_0^2}\,(1 \pm i\,\mathrm{sgn}\,\alpha),$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = (2\Omega)^{-1}\, a^{-\frac{1}{2}}\,|\omega^2 - \omega_0^2|^{-\frac{1}{2}}\,[1 \pm \mathrm{sgn}(\omega^2 - \omega_0^2)],$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = 0 \quad \text{si } \omega^2 < \omega_0^2; \qquad \Omega^{-1} a^{-\frac{1}{2}}\,|\omega^2 - \omega_0^2|^{-\frac{1}{2}} \quad \text{si } \omega^2 > \omega_0^2, \tag{8 a}$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = \Omega^{-1} a^{-\frac{1}{2}}\,|\omega^2 - \omega_0^2|^{-\frac{1}{2}} \quad \text{si } \omega^2 < \omega_0^2; \qquad 0 \quad \text{si } \omega^2 > \omega_0^2. \tag{8 b}$$

Deux dimensions ($n = 1$); (a) minimum ($\mathrm{I} = 0$); (b) maximum ($\mathrm{I} = 2$) : [(a) +, (b) —, dans $f(\alpha)$ et $\mathrm{G}(\omega^2)$] :

$$f(\alpha) = \pm\,\Omega^{-1}\pi a^{-1}\,|\alpha|^{-1}\, e^{i\alpha\omega_0^2}\,\mathrm{sgn}\,\alpha,$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = \pm\,(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}\,\mathrm{sgn}(\omega^2 - \omega_0^2),$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = -(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 < \omega_0^2; \qquad +(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 > \omega_0^2 \tag{9 a}$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = +(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 < \omega_0^2; \qquad -(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 > \omega_0^2. \tag{9 b}$$

(c) Col ($\mathrm{I} = 1$) :

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi a^{-1}\,|\alpha|^{-1}\, e^{i\alpha\omega_0^2}; \qquad \mathrm{G}(\omega^2) = -\,\Omega^{-1} a^{-1}\,\mathrm{Ln}\,|\omega^2 - \omega_0^2|. \tag{10}$$

Trois dimensions ($n = 3$); (a) minimum ($\mathrm{I} = 0$); (b) col $\mathrm{I} = 1$; (c) col $\mathrm{I} = 2$; (d) maximum ($\mathrm{I} = 3$) : [(a) — +; (b) + +; (c) + —; (d) — — dans $f(\alpha)$].

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi^{\frac{3}{2}}\, a^{-\frac{3}{2}}\,|\alpha|^{-\frac{3}{2}}\, 2^{-\frac{1}{2}}\, e^{i\alpha\omega_0^2}\,[\pm 1 \pm i\,\mathrm{sgn}\,\alpha],$$

$$\mathrm{G}(\omega^2) = \Omega^{-1}\pi a^{-\frac{3}{2}}\,|\omega^2 - \omega_0^2|^{\frac{1}{2}}\,[\mp 1 \pm \mathrm{sgn}(\omega^2 - \omega_0^2)]. \tag{11}$$

(1) On suppose cependant que $\mathrm{F}(x)$ est à support borné et que ses moments de tous ordres existent.

(2) E. W. Montroll, *Proc. Third Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, 1956.

(3) L. van Hove, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1189.

(4) M. J. Lighthill, *An introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions*, Cambridge University Press, 1958, p. 43.

(*Institute for Fluid Dynamics and Applied Mathematics, and Physics Department, University of Maryland, College Park, Maryland, U. S. A.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Sur la condition aux arêtes dans les problèmes aux limites.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

A la suite de plusieurs Notes antérieures (1), j'ai l'intention de revenir sur les conditions d'unicité des solutions des équations de Maxwell, étendues par M. Meixner aux surfaces présentant des arêtes vives (2). On sait que l'inobservation de ces conditions peut entraîner des erreurs (3). Je fais une remarque à ce sujet : si, au lieu d'un écran plan, je considère un coin d'angle $\theta < \pi$, en posant, avec les notations de M. Meixner

$$E_\rho = \alpha(s, \psi)\rho^t \qquad \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \psi^2} + (t+1)^2 \alpha = 0,$$

je trouve la solution

$$t = \frac{1 - \frac{\theta}{2}}{\frac{\theta}{2}}.$$

Je reviens au théorème de Babinet, relatif à la diffraction d'une onde plane par deux écrans plans, infiniment minces, parfaitement conducteurs, S_1 et S_2, et complémentaires, c'est-à-dire tels que les pleins de l'un correspondent aux vides de l'autre. Il est facile de s'assurer du caractère unique de la solution.

Sur S_1, je désigne par S les parties pleines, par Σ les parties vides ; sur S_2, c'est l'inverse. Je rappelle l'énoncé du théorème d'après M. Andrejewski (4). Soient $(\vec{E}^i, \vec{\mathcal{H}}^i)$ l'onde incidente sur S_1, $(\vec{E}^s_1, \vec{\mathcal{H}}^s_1)$ le rayonnement secondaire provenant de l'ouverture de Σ sur S_1, $(\vec{E}^s_2, \vec{\mathcal{H}}^s_2)$ le rayonnement secondaire de S_2. L'onde incidente provenant de la gauche, le phénomène relatif à S_2 pour une onde incidente

$$\vec{E}^i_2 = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\,\vec{\mathcal{H}}^i, \qquad \vec{\mathcal{H}}^i_2 = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\vec{E}^i,$$

sera :

$$\textit{à gauche :}\quad \vec{E}^s_2 = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\,\vec{\mathcal{H}}^s_1, \qquad \vec{\mathcal{H}}^s_2 = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\vec{E}^s_1 ;$$

$$\textit{à droite :}\quad \vec{E}^s_2 = -\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\,\vec{\mathcal{H}}^s_1, \qquad \vec{\mathcal{H}}^s_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\vec{E}^s_1.$$

Ces relations sont devenues classiques en électromagnétisme théorique, et l'on en a fait de nombreuses applications à l'étude de deux écrans complémentaires, pour passer, par exemple, de la diffraction d'un disque à celle d'une ouverture dans un écran plan. En vertu des relations précédentes, les solutions satisfont évidemment aux quatre premières conditions rappelées dans ma

Note([5]). On voit qu'elles sont également conformes à la condition aux arêtes (Kantenbedingung) de M. Meixner, en échangeant convenablement les champs. On peut donc affirmer que, si la solution relative à l'écran S_1 est correcte, celle qu'on en déduit pour l'écran complémentaire S_2 l'est aussi. Cette remarque s'applique à ma Note ([6]) relative à la solution de Sommerfeld et de M. Rice pour le demi-plan. On trouve l'origine de ces développements dans des travaux antérieurs qu'il convient de rappeler ([7]).

([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1616 et 1743 ; 246, 1958, p. 3324 et 3418.
([2]) *Ann. Phys.*, 6, 1949, p. 2.
([3]) W. Andrejewski, *Thèse*, Aix-la-Chapelle, (8 février 1952), p. 41.
([4]) *Ibid.*, p. 14.
([5]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324.
([6]) *Ibid.*, 246, 1958, p. 3418.
([7]) Lord Rayleigh, *Scient. papers*, 4, 1903, p. 288; C. J. Bouwkamp, *Physica*, 1946, p. 467.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Théorie du paramagnétisme des impuretés dans les semi-conducteurs à basse température.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des expériences nombreuses effectuées sur des semi-conducteurs à basse température ont révélé un comportement complexe lorsque la concentration en impuretés est suffisamment grande (anomalies de variation de l'effet Hall et de la résistivité électrique en fonction de la température, apparition de raies « interdites » dans le spectre de résonance paramagnétique des électrons liés aux impuretés, etc.). La susceptibilité magnétique des impuretés non ionisées présente elle aussi des déviations par rapport à la loi de Curie ([1]). Toutes ces anomalies sont dues aux interactions entre les impuretés. Nous évaluons ici l'énergie d'interaction magnétique entre impuretés non ionisées en fonction de la concentration, puis calculons approximativement la susceptibilité.

1. Considérons un semi-conducteur contenant N atomes donneurs par centimètre cube, chacun ne « donnant » qu'un seul électron. La température est supposée suffisamment basse pour que les électrons « donnés » soient liés aux impuretés. Soient a et b deux impuretés voisines, 1 et 2 les électrons liés à a et b, s_1 et s_2 les composantes sur Oz des spins des électrons 1 et 2. L'énergie d'interaction magnétique entre a et b peut être approximée par le couplage d'Ising ([2])

$$\mathcal{H} = -\mathrm{J}s_1 s_2 + \mathrm{K}.$$

où K est indépendant de s_1 et s_2 et où J est l'énergie d'échange

$$\mathrm{J} = \iint \left[-\frac{\varepsilon^2}{\eta(r_{a2})\,r_{a2}} - \frac{\varepsilon^2}{\eta(r_{b1})\,r_{b1}} + \frac{\varepsilon^2}{\eta(r_{12})\,r_{12}} \right] \psi_a(r_{a1})\,\psi_a(r_{a2})\,\psi_b(r_{b1})\,\psi_b(r_{b2})\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

à condition que $J \ll E_i$, E_i étant l'énergie d'ionisation des impuretés. Les $\psi(r)$ sont les fonctions d'onde électroniques, ε est la charge de l'électron, $\eta(r)$ est un facteur destiné à tenir compte des effets de la polarisation électrique du milieu sur l'interaction coulombienne entre deux charges électriques.

Nous calculerons J à l'approximation suivante : les électrons liés se meuvent avec une masse effective isotrope $m^\star$ dans un potentiel électrique $-\varepsilon^2/\eta r$ [donc $\eta(r) \equiv \eta =$ constante diélectrique du semi-conducteur]. Les $\psi(r)$ représentent alors l'état $1s$ dans ce potentiel, soit

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \qquad a_0 = \frac{\eta \hbar^2}{m^\star \varepsilon^2}$$

Le calcul de J est alors identique, à une homothétie près, à celui de l'énergie d'échange de la molécule d'hydrogène. Heitler et London ont calculé les deux premiers termes de J, Sugiura ([3]) a calculé le troisième terme. Pour $\rho = r_{ab}/a_0 \gg 1$ (r_{ab} = distance ab) on peut montrer à l'aide de certains développements asymptotiques que

$$(1) \qquad J(\rho) \approx \frac{\varepsilon^2 e^{-2\rho}}{\eta a_0} \left[-2 - 4\rho - \frac{8}{3}\rho^2 - \frac{2}{3}\rho^3 + \frac{2}{5}\left(6 + 5\rho + 2\rho^2 + \frac{1}{3}\rho^3\right) \log \rho \right],$$

où

$$\rho = \frac{r_{ab}}{a_0} \approx \frac{1}{a_0 N^{\frac{1}{3}}}.$$

Sauf pour les valeurs très faibles de N, J est négatif, deux spins voisins tendront donc a être antiparallèles (arrangement antiferromagnétique). Dans le germanium, pour $N = 1,3.10^{16}$, $|J/k| = 0,13°K$. Dans le silicium, pour $N = 3.10^{17}$, $|J/k| = 0,47°K$.

2. Les impuretés forment dans le semi-conducteur un réseau de spins σ_i ($i = 1, 2, \ldots, N$) irrégulièrement disposés. Dans un champ magnétique H, les niveaux d'énergie de ce système de spins seront donnés par

$$(2) \qquad E(\ldots \sigma_i \ldots, \ldots J_{ik} \ldots) = -\mu H \sum_i \sigma_i - \sum_{i,k} J_{ik} \sigma_i \sigma_k.$$

Nous ne conserverons ici que les interactions $J_{ik}\sigma_i\sigma_k$ entre plus proches voisins et calculons donc la susceptibilité d'un modèle d'Ising « désordonné ». Dans (2), les J_{ik} seront considérés comme des variables aléatoires, stochastiquement indépendantes. Nous les supposerons toutes distribuées suivant la même loi de Gauss « tronquée »

$$\alpha e^{-\frac{(J_{ik} - \bar{J})^2}{2\lambda^2}} dJ_{ik} \qquad (0 \leq J_{ik} \leq 2J),$$

α étant un facteur de normalisation. Toutes les propriétés thermodynamiques

du système des N spins se déduisent de la fonction de partition généralisée Q, relative à un ensemble de Gibbs de systèmes d'Ising désordonnés

$$(3)\qquad Q=\alpha^{M}\int\ldots dJ_{ik}\ldots\int\sum_{\sigma_i=\pm1}\cdots\sum e^{-\frac{E(\ldots\sigma_i,\ldots,\ldots J_{ik}\ldots)}{kT}}\ldots e^{-\frac{(J_{ik}-\bar{J})^2}{2\lambda^2}}\ldots,$$

M étant le nombre de J_{ik} figurant dans (2). Q peut être évaluée rigoureusement (sans connaître la densité du spectre d'énergie) en fonction de $Q_c(\bar{J})$, fonction de partition du modèle d'Ising « parfait » où toutes les constantes de couplage J_{ik} ont la même valeur $\bar{J}$. Effectuant d'abord les intégrations puis les sommations sur les σ_i dans (3), on trouve

$$(4)\qquad Q=\left[\alpha\int_{\frac{\lambda^2}{kT}-|\bar{J}|}^{\frac{\lambda^2}{kT}+|\bar{J}|}e^{-\frac{u^2}{2\lambda^2}}du\right]^{M}e^{\frac{M\lambda^2}{2k^2T^2}}Q_c(\bar{J}).$$

Pour une chaîne linéaire de spins, $Q_c(J)$ est connue, l'aimantation d'une chaîne linéaire désordonnée est donc donnée par

$$\mathfrak{M}=kT\,\frac{\partial\log Q}{\partial H}=N\mu\,\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)}{\left[\mathrm{sh}^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right)+e^{\frac{4\bar{J}}{kT}}\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

Lorsque $\mu H \ll kT$, la susceptibilité magnétique χ est donc

$$\chi(\bar{J})=\frac{\mathfrak{M}}{H}=\frac{N\mu^2}{kT}e^{\frac{2\bar{J}}{kT}}=\chi(0)\,e^{\frac{2\bar{J}}{kT}},$$

où $\chi(0)=N\mu^2/kT$ est la susceptibilité donnée par la loi de Curie. Pour $\bar{J}<0$, $\chi(\bar{J})$ est une fonction plus lentement variable de $1/T$ que $\chi(0)$, en accord avec les résultats expérimentaux ([1]). $\chi(\bar{J})$ présente un maximum pour $T=-2\bar{J}/k$. Notons enfin que l'application de la statistique de Fermi donnerait également une susceptibilité peu dépendante de la température, mais beaucoup trop faible.

([1]) E. Sonder et D. Stevens, *Physica, Proceedings of the Conference on Low Temperature Physics*, 1958, p. 162; R. Bowers, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 683.

([2]) Le couplage réel est celui de Heisenberg : $-2J\vec{s}_1\vec{s}_2+K$.

([3]) Sugiura, *Z. Physik*, 45, 1927, p. 484.

(*Laboratoire de Radioélectricité de la Sorbonne, Fontenay-aux-Roses*, B. P. n° 9).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode de mesure de l'induction et de ses dérivées sur l'axe des lentilles électroniques magnétiques.* Note de MM. **Pierre Durandeau**, **Bernard Fagot** et **Michel Laudet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La mesure se ramène à celle du flux d'induction à travers un cercle de rayon a, dont l'axe coïncide avec celui du système. Il est possible de calculer B_z, B'_z, B''_z, par de simples produits matriciels. La précision des résultats est donnée par la précision de la mesure du flux, quel que soit le diamètre de la sonde.

1. *Principe de la méthode.* — Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la répartition du champ d'induction magnétique B_z sur l'axe Oz d'un système de révolution. Elles se ramènent en général à la mesure du flux d'induction Φ à travers un cercle de rayon a dont l'axe coïncide avec celui du système considéré.

La plupart des artifices proposés pour déterminer B_z et ses dérivées B'_z, B''_z, ... à partir de la mesure de Φ, consistent à utiliser des sondes de petits diamètres comportant différents enroulements superposés et convenablement décalés (1), (2).

M. Laudet (3) a montré qu'il était possible de calculer B_z, B'_z, B''_z, ... par de simples produits matriciels, à partir des mesures faites avec une sonde dont le diamètre pouvait avoir une valeur quelconque et non plus relativement faible par rapport à celui du canal des pièces polaires utilisées.

Il a également précisé que les erreurs dues aux calculs intermédiaires conduisant des valeurs de Φ à celles de B_z, B'_z, B''_z, ... pouvaient être rendues négligeables par rapport à celles résultant de la mesure du flux; il a donné les valeurs numériques des matrices élémentaires nécessaires pour ces calculs.

Nous nous sommes proposé de mettre en œuvre cette méthode. Nous donnons ici quelques indications générales sur le montage expérimental et un exemple des résultats obtenus.

2. *Montage pour la mesure du flux.* — La précision des résultats est donnée par la précision des mesures de flux. Nous avons utilisé le montage qui offrait le plus de garantie à nos yeux. Nous renvoyons pour sa description à l'exposé de l'un de nous (1), (4).

Nous attirons seulement l'attention sur quelques points.

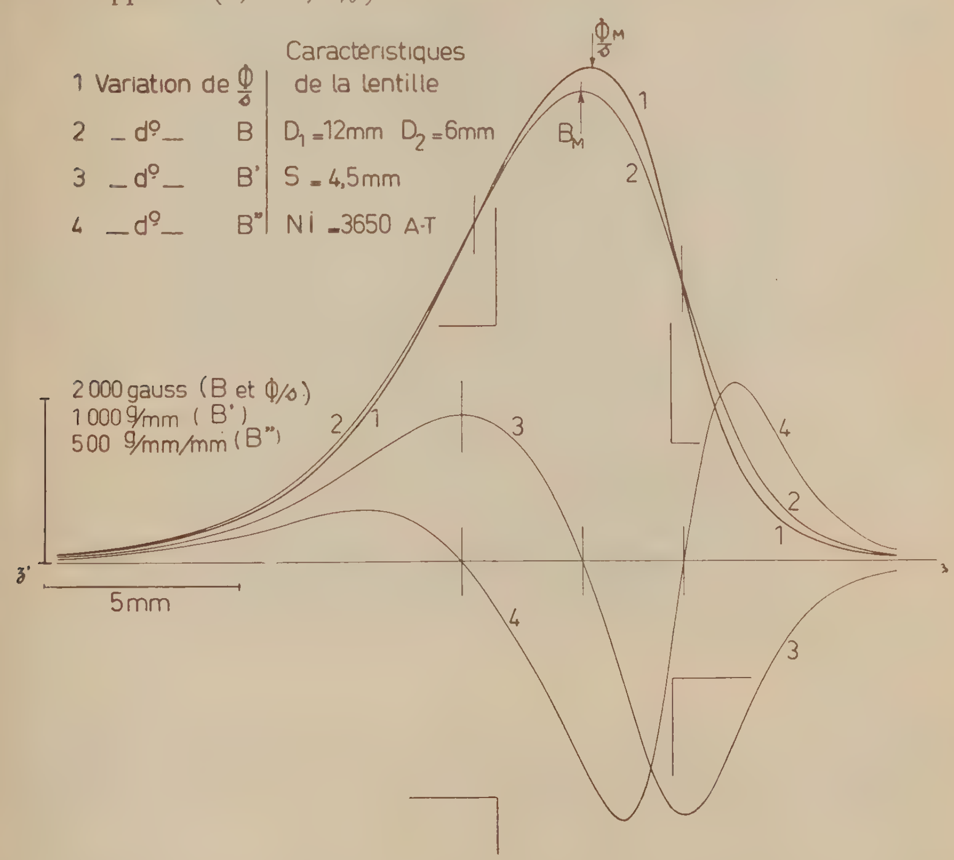
Le montage expérimental a été amélioré. La sonde est un solénoïde de diamètre $2a = 4$ mm régulièrement bobiné sur une tige calibrée de quartz. Le fil d'enroulement de 2,5/100e de millimètre de diamètre est parcouru par un courant de 20 mA. La longueur de l'enroulement est de 12 cm. La mesure utilisant une méthode de compensation, l'augmentation de la force liée à l'accroissement des dimensions de la sonde conserve son intérêt.

Rappelons que le repérage de la position de la sonde et de la lentille est fait

à ± 1 μ. Une jauge de profondeur permet de déterminer la position de la sonde par rapport aux pièces polaires à 0,02 mm près.

Toutes les précautions déjà signalées par P. Durandeau ([1]), ([4]) ont été prises.

Dans ces nouvelles conditions les mesures se sont révélées commodes et fidèles à une précision du même ordre de grandeur que la précision de lecture sur les appareils (0,1 à 0,2 %).



3. *Résultats*. — *a*. A titre d'exemple nous avons repris l'étude des lentilles, à pièces polaires dissymétriques ([5]) et l'expérience a montré qu'on obtient ainsi les valeurs de B, B′, B″ avec une précision supérieure à celle de toutes les méthodes antérieures.

La figure 1 montre les courbes obtenues pour une lentille dissymétrique dont les caractéristiques sont précisées.

Divers recoupements permettent de s'assurer de la cohérence des résultats. On vérifie tout d'abord que B est maximum pour l'abscisse où B′ s'annule; que B′ est maximum lorsque B″ s'annule.

La différence des valeurs de B et de Φ/S ($S = \pi a^2$) s'explique quantitativement à partir de l'expression

$$\frac{\Phi}{S} = B - \frac{a^2}{8} B'' + \frac{a^4}{192} B'''' \quad \ldots.$$

b. Les mesures, effectuées sur différentes lentilles, ont confirmé que l'expression (5) :

$$B_M = \frac{\mu_0 NI}{\sqrt{S^2 + 0,45\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2}}$$

représentait, pour une lentille non saturée, l'induction maximum avec une excellente approximation.

c. Dans le cas particulier de la figure 1, le maximum de B est presque au milieu de l'entrefer. Ce maximum est plus près de la pièce polaire percée du trou de petit diamètre pour de grands entrefers, et, au contraire, plus près de la pièce polaire percée du trou de grand diamètre pour des entrefers étroits.

Une étude plus développée fera l'objet d'une publication ultérieure.

(1) P. Durandeau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 366.
(2) P. Gauthier, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684 et *Thèse*, Toulouse, 1957.
(3) M. Laudet, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 73 A.
(4) P. Durandeau, *Étude sur les lentilles électroniques magnétiques*. (*Thèse*, Toulouse, 1957).
(5) P. Durandeau, Ch. Fert et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 79.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Observation de quelques aspects particuliers du réseau cristallin du phtalocyanate de cuivre*. Note de Mme **Henriette Espagne**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'examen des plans réticulaires $(20\bar{1})$ d'un cristal de phtalocyanate de cuivre révèle des dislocations aboutissant au partage du cristal. Une figure de moiré par rotation, superposée à l'image des deux réseaux qui lui donnent naissance, a également été observée.

Dans une précédente Note (1) nous avons exposé comment le microscope électronique peut donner une image directe des plans réticulaires $(20\bar{1})$ des cristaux de phtalocyanate de cuivre. Un cristal de phtalocyanate de cuivre a l'aspect d'un ruban, généralement plat, et les plans $(20\bar{1})$ se présentent sur l'image comme des lignes parallèles à l'axe du cristal.

Dans cette première Note, nous avons surtout étudié des cristaux isolés

obtenus par sublimation et cristallisation directe du produit sur les grilles d'observation.

Ce procédé qui aligne les cristaux perpendiculairement au bord des carrés des grilles ne se prête guère à l'examen de spécimens superposés.

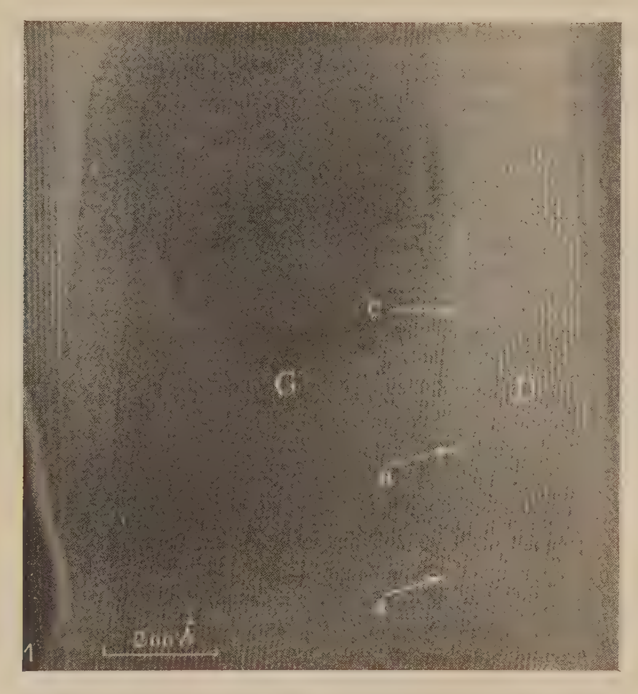


Fig. 1.

Nous avons profité de la récente mise au point dans le laboratoire par MM. Dargent, Durrieu et Mme Rzepka, d'une nouvelle membrane pour tenter d'observer des cristaux particulièrement larges et minces qui, sans ce support, n'auraient pu demeurer immobiles sous le faisceau d'électrons.

Sur cette membrane, stable et résistante malgré sa faible épaisseur, les cristaux sont déposés après dispersion dans un liquide.

Grâce à ce procédé certains cristaux peuvent se recouvrir partiellement, tout en conservant l'orientation indispensable à la mise en évidence des plans $(20\bar{1})$ et donner lieu à l'observation de phénomènes intéressants. Mais il faut alors utiliser un microscope dont l'astigmatisme soit parfaitement corrigé.

En effet, pour l'observation de cristaux isolés ou parallèles entre eux, un très léger astigmatisme résiduel peut être toléré si sa direction coïncide

avec celle des plans (201). Au contraire, si l'on désire obtenir simultanément l'image de lignes formant entre elles un angle quelconque, une correction d'astigmatisme des plus rigoureuses s'impose.

La réalisation de cette condition, dans la présente étude, a constitué pour nous une des difficultés les plus sérieuses.

Résultats. — *Dislocation aboutissant au partage d'un cristal* (*fig.* 1). — Au sein du réseau — jusque-là régulier — des plans (201), apparaît (en A) un nouveau plan réticulaire. Dans la partie du réseau située à gauche (G) de cette dislocation, les lignes représentant les projections des plans (201) reprennent, après une légère perturbation, leur orientation initiale. Dans la partie droite (D), ces mêmes lignes s'en écartent maintenant de 1° 30′.

En (B), au-dessus de la première dislocation, un plan donne naissance à un dièdre.



Fig. 2.

Mais la ligne AB semble constituer une région de moindre résistance car le cristal commence à se partager (en C). Dans la région (G), à gauche, les plans réticulaires conservent toujours la même orientation. Dans la région (D), à droite, les lignes qui s'étaient écartées une première fois de 1°30′ changent encore d'orientation, s'inclinent vers la gauche et forment désormais un angle d'environ 8° avec la direction initiale.

Cristaux superposés (*fig.* 2). — Les deux cristaux sont orientés sous le faisceau de manière que les lignes, projections des plans ($20\bar{1}$), se croisent sous un angle de 65°.

Les deux réseaux superposés ont, sur le cliché, l'aspect de l'armure d'une toile dont la trame et la chaîne formeraient un angle de 65°.

Observation de moirés (*fig.* 3). — Lorsque l'angle des plans (201) est faible on peut espérer obtenir des franges de moiré ([2]).

En effet, c'est bien ce que nous pouvons observer sur la figure 3, où cet angle mesure 21°, à l'endroit où les deux cristaux se chevauchent. Les franges moirées se forment, sur ce cliché, dans les mêmes conditions que sur le schéma ci-contre (*fig.* 4).

Les lignes sombres et claires représentent les plans réticulaires et les intervalles qui les séparent. Ils ont été figurés avec la même épaisseur, afin de simplifier, mais cela ne modifie en rien la distance respective des bandes sombres et claires du moiré. [La courbe de la répartition des intensités sur l'image des plans $(20\bar{1})$ sera examinée dans une publication ultérieure.)

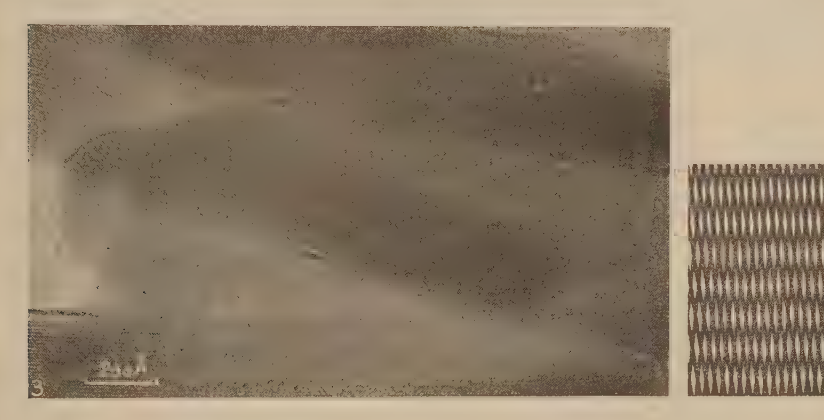


Fig. 3. Fig. 4.

Si 2α désigne l'angle des lignes, la distance D qui sépare le milieu de deux franges claires (ou sombres) du moiré est reliée à l'intervalle d de deux lignes par la relation très simple :

$$D = \frac{d}{2 \sin \alpha}.$$

Sur la figure 3, l'angle 2α est de $21°$, d représente la distance réticulaire des plans $(20\bar{1})$.

$$D = 2{,}77\, d.$$

La mesure effectuée sur le cliché donne

$$D = 2{,}90\, d.$$

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 992.
(2) *Voir* H. Bouasse et Z. Carrière, *Diffraction*, p. 241-248.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

OPTIQUE. — *Variation des propriétés optiques d'une couche mince d'or en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de M. **Roger Philip**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié, pour une couche mince d'or d'épaisseur donnée, l'évolution des facteurs de réflexion, de transmission, d'absorption, des variations de phase et de constantes optiques en fonction de la longueur d'onde. Ce travail a été fait dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 2 447 et 6 438 Å.

Nous avons récemment étudié, pour une radiation donnée, la variation des propriétés optiques de couches minces d'or en fonction de leurs épaisseurs (1). Nous nous sommes proposé d'étudier pour une couche d'épaisseur donnée, la variation de ses propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Les mesures ont été faites sur une couche mince d'or obtenue par évaporation thermique sous un vide voisin de 10^{-5} mm Hg. Cette couche d'or, déposée sur un support en quartz, était l'une de celles qui ont servi à la première étude rappelée ci-dessus. Son épaisseur massique (c'est-à-dire celle qui est déterminée par pesée et en prenant comme masse volumique du métal en couche mince celle du métal massif) était de 21,1 mμ.

Suivant une méthode déjà décrite (2), l'or a été déposé par évaporation *simultanément* sur une lame d'étalon de Perot-Fabry en quartz, sur une lame à faces planes et parallèles en quartz également et sur une lamelle couvre-objet de microscope. Les mesures du facteur de transmission T, des facteurs de réflexion côté air R et côté quartz R', ainsi que les mesures de variations de phase lors de la réflexion d'une onde lumineuse dans l'air sur le métal Δ_r, ont été effectuées sur la couche déposée sur la lame d'étalon de Perot-Fabry. Les mesures de variations de phase d'une onde lumineuse lors de sa réflexion dans le quartz sur le métal $\Delta_{r'}$, ont été faites sur la couche d'or déposée sur la lame à faces planes et parallèles.

Le principe des mesures de R, R' et T a été rappelé et l'appareil utilisé a été décrit par J. Trompette (3). Les mesures de variations de phase ont été effectuées suivant la méthode classique. L'ensemble de ces résultats nous a permis, grâce à la méthode graphique mise au point par D. Malé (4) de déterminer simultanément l'épaisseur réelle et les constantes optiques de la couche d'or étudiée. Cette étude a été faite pour 17 longueurs d'onde échelonnées de 2 447 à 6 438 Å. Les mesures de variations de phase ont été faites pour une vingtaine de longueurs d'onde.

Le tableau et les courbes ci-dessous résument les résultats obtenus.

1. *Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.* — La figure 1 représente les variations, en fonction de la longueur d'onde, des facteurs de

réflexion, de transmission et des coefficients d'absorption $A = 1 - R - T$ et $A' = 1 - R' - T$.

On peut remarquer que, pour cette couche mince d'or, le facteur de transmission T présente un maximum très net pour des radiations de longueurs d'onde voisines de 5 200 Å. De part et d'autre de celles-ci, il décroît d'abord, de façon sensiblement symétrique, puis semble passer par un minimum, ou tout au moins présenter un palier, pour des longueurs d'onde voisines de 2 700 Å.

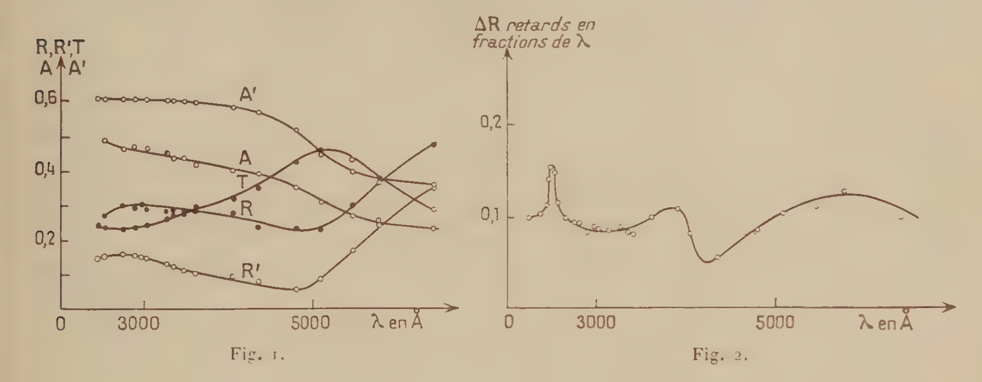


Fig. 1. Fig. 2.

Les courbes relatives aux facteurs de réflexion côté air R et côté quartz R' sont sensiblement parallèles. Ces facteurs de réflexion commencent par décroître rapidement à partir des plus grandes longueurs d'onde, atteignent ensuite un minimum pour une même longueur d'onde voisine de 3 900 à 4 000 Å, puis augmentent lentement jusqu'aux environs de 2 700 Å. Ensuite ces deux facteurs tendent à rester constants ou même à diminuer lentement. On doit remarquer que pour cette couche d'or, R est constamment supérieur à la valeur correspondante de R'.

Les minima de R et R' se produisent pour une radiation de longueur d'onde inférieure à celle qui donne le maximum de T.

Les courbes relatives aux coefficients d'absorption A et A' sont, par suite, elles aussi, sensiblement parallèles. Ces absorptions augmentent lorsque la longueur d'onde diminue; les courbes correspondantes présentent une variation de pente assez sensible entre 4 400 et 5 400 Å. L'absorption côté quartz A' est constamment supérieure à l'absorption côté air A. L'absorption A atteint 50 % pour les radiations de longueurs d'onde voisines de 2 500 Å, tandis que A' atteint alors 60 %.

2. *Mesures de variations de phase.* — La figure 2 montre l'évolution de la variation de phase côté air Δ_r en fonction de la longueur d'onde. La figure 3 montre l'évolution correspondante de la variation de phase côté quartz $\Delta_{r'}$.

— La courbe relative à Δ_r présente une brusque variation pour une longueur d'onde comprise entre 3 900 et 4 200 Å; elle présente, de plus, un maximum très aigu pour une longueur d'onde voisine de 2 500 Å. Cette courbe est très différente de celle que nous avons obtenue pour une couche mince d'argent d'épaisseur sensiblement égale ([5]).

— La courbe relative à Δ_r est beaucoup plus régulière. Les mesures relatives aux longueurs d'onde 3 464 et 3 610 Å ont été très difficiles à effectuer, aussi pour ces deux longueurs d'onde avons-nous fait passer la courbe par les valeurs moyennes des divers résultats obtenus.

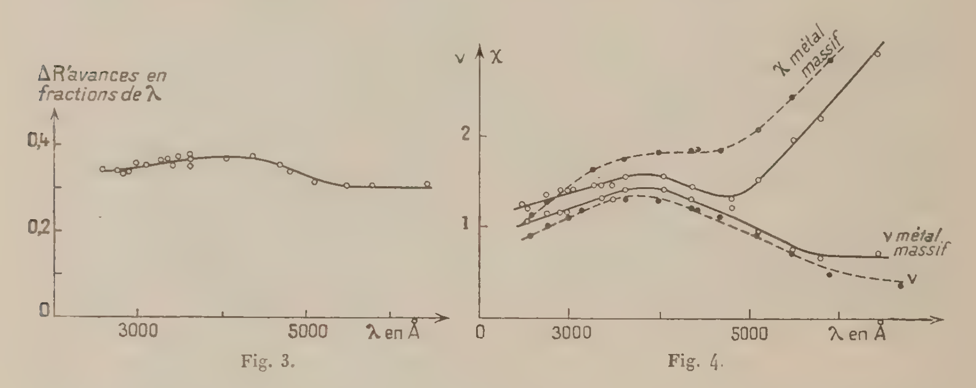


Fig. 3. Fig. 4.

3. *Détermination des constantes optiques.* — La figure 4 représente les variations de l'indice de réfraction ν et de l'indice d'extinction χ en fonction de la longueur d'onde. En traits discontinus, nous avons tracé les courbes correspondantes relatives au métal massif. Ces constantes du métal massif sont celles indiquées par Meier ([6]). On constate que ces deux systèmes de courbes ont sensiblement la même allure surtout en ce qui concerne les courbes relatives à ν. L'analogie des deux systèmes de courbes importe seule ici car, d'après P. Rouard et D. Malé ([7]), on ne saurait atteindre les constantes du métal massif avec des couches métalliques même très épaisses.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) R. PHILIP, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1104.

(2) D. MALÉ, *Ann. Phys.*, **9**, 1954, p. 10.

(3) J. TROMPETTE, *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 124.

(4) D. MALÉ, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 565.

(5) R. PHILIP, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 365.

(6) MEIER, *Ann. Physik*, **31**, 1910, p. 1017.

(7) P. ROUARD et D. MALÉ, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 584.

OPTIQUE. — *Extinction de la raie de résonance du mercure $\lambda = 2537$ Å sous l'action de divers gaz étrangers.* Note de MM. **Jean-Louis Cojan et Yves Lécluse**, transmise par M. Jean Cabannes.

On excite la résonance du mercure par le spectre continu d'une lampe à hydrogène. L'étude de l'affaiblissement de l'intensité de la raie de résonance $\lambda = 2537$ Å par l'introduction d'un gaz étranger conduit à la détermination de la section de choc correspondante. On trouve : pour l'oxygène $\sigma^2 = 10,2\,\text{A}^2$, pour l'hydrogène $\sigma^2 = 5,5\,\text{A}^2$, pour le bioxyde d'azote $\sigma^2 = 26\,\text{A}^2$, pour l'azote $\sigma^2 = 0,0\,\text{A}^2$.

L'introduction d'un gaz étranger dans la vapeur du mercure excitée optiquement produit souvent une extinction (« quentching ») de la raie de résonance $\lambda = 2537$ Å ($6\,^3P_1 \rightarrow 6\,^1S_0$) qu'elle émet. Il en est ainsi lorsque les atomes de mercure excités $6\,^3P_1$ subissent des chocs de seconde espèce avec les molécules du gaz étranger. Les mécanismes qui interviennent alors sont caractérisés par une section de choc σ^2; le nombre de chocs efficaces subis par seconde par un atome excité est

$$Z = 2\sigma^2 N \left[2\pi RT \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

M et M', masses moléculaires du mercure et du gaz étranger.
N, nombre d'atomes du gaz étranger dans l'unité de volume;
T, température absolue de la vapeur.

La résonance optique subit une extinction Q (rapport entre son intensité en présence d'une pression p de gaz étranger et celle qu'elle aurait en l'absence de chocs de deuxième espèce). La formule de Stern-Volmer [1] donne la valeur de Q : $Q = (1 + \tau Z)^{-1}$; τ, durée de vie de l'état excité $6\,^3P_1$ ($1,1 \cdot 10^{-7}$ s).

Un procédé de mesure de σ^2 [2], consiste à tracer expérimentalement la courbe représentative des variations de

$$Y(p) = \frac{1}{Q} - 1 = p\sigma^2\tau A \left[8 \frac{\pi^3}{RT} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

en fonction de la pression p du gaz étranger; cette courbe est théoriquement une droite passant par l'origine des axes de coordonnés; la mesure de sa pente permet de déterminer σ^2 (A : nombre d'Avogadro).

Nous avons repris cette étude pour divers gaz étrangers en excitant la résonance au moyen du spectre continu d'une lampe à hydrogène [3].

Lorsque la modification du profil d'absorption de la vapeur de mercure se réduit à un élargissement Lorentz symétrique $\Delta\nu_L$ et puisque le déplacement des centres hyperfins ne joue ici aucun rôle, il est possible d'évaluer théoriquement [4] les variations qui en résultent pour l'intensité de la raie de résonance en l'absence de chocs de seconde espèce. Seul intervient alors le

paramètre

$$a = \frac{\Delta\nu_N + \Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} (\ln 2)^{\frac{1}{2}},$$

$\Delta\nu_N$, largeur naturelle de la raie;
$\Delta\nu_D$, largeur Doppler de la raie.

La courbe expérimentale correspondante (C) peut être obtenue en utilisant un gaz rare (Argon). Pour tout autre gaz, la connaissance des données relatives à la variation de $\Delta\nu_L$ en fonction de p permet d'évaluer a (5); la courbe (C) indique alors l'intensité que présenterait la résonance pour cette pression de gaz étranger s'il n'y avait pas d'extinction.

L'expérience doit être réalisée sous une pression de vapeur de mercure suffisamment faible pour que le phénomène d'emprisonnement de la raie de résonance ne conduise pas à des valeurs de σ^2 trop élevées. Nous avons effectué le tracé du réseau de courbes représentant les variations de la fonction $Y(p)$ pour une série de valeurs décroissantes de la pression de vapeur de mercure (*fig.* 1). Dès qu'elle est inférieure à 6.10^{-4} mm, la pente de la droite obtenue atteint une valeur limite que nous avons retenue pour la détermination de σ^2.

Nous avons rassemblé dans un même tableau les valeurs de σ^2 que nous obtenons et celles précédemment mesurées par Zemansky (2), (6) et Bates (7)

	Oxygène.	Hydrogène.	Azote.	Bioxyde d'azote.
Les auteurs.........	10,2	5,5	0,0	26,0
Zemansky (2).......	20,0	8,8	0,23	–
Zemansky (6).......	13,9	6,01	0,192	–
Bates (7)...........	–	–	–	25,4

La première série de résultats indiqués par Zemansky (2) comprend des valeurs toutes supérieures à celles que nous trouvons. On peut expliquer ces écarts par l'absence des corrections nécessaires pour tenir compte des deux effets Lorentz d'élargissement et de déplacement des centres hyperfins dont l'influence est alors assez importante.

Les deux autres séries de mesures (6), (7) concordent nettement mieux avec les nôtres. Elles avaient été réalisées sous des pressions de gaz étrangers très faibles pour lesquelles les effets Lorentz sont négligeables, mais par un procédé indirect : un faisceau de lumière parallèle provenant d'une lampe à résonance est envoyé sur une cuve à faces parallèles remplie de vapeur de mercure et du gaz étranger étudié : on mesure le rapport ρ entre l'intensité de la radiation de résonance diffusée dans toutes les directions par la face de sortie de la cuve et celle du faisceau incident. La théorie de Milne généralisée par Zemansky (6) relie les valeurs de ρ et de τZ, compte tenu de l'effet d'emprisonnement de la radiation de résonance. Zemansky était conduit à des approximations dont la validité est, *a priori*, incertaine, afin de tenir compte des changements de fréquence par effet Doppler. La concordance assez satisfaisante entre ses

résultats et les nôtres fournit une justification expérimentale de ces approximations.

Dans le cas où le gaz étranger est l'azote, la courbe représentant les variations de Y (p) (*fig.* 2) n'est pas une droite ; elle présente une tangente à l'origine horizontale dont elle ne s'écarte pour des pressions voisines de 1 cm de

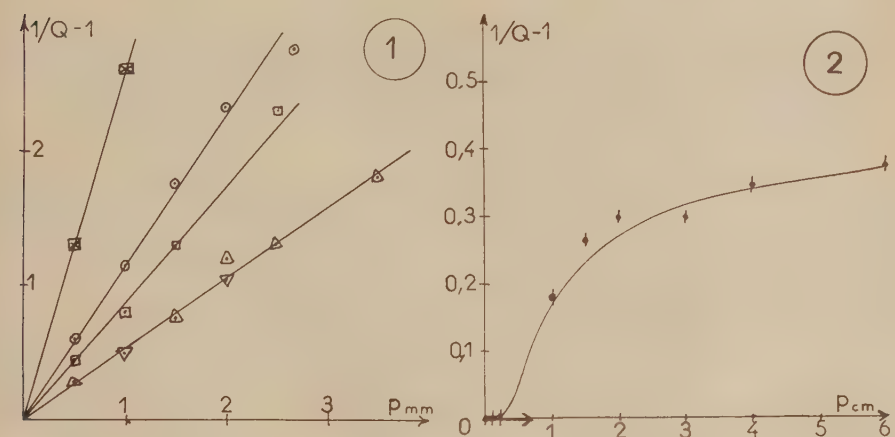


Fig. 1. — Variation de $1/Q - 1$ pour l'oxygène (en fonction de la pression exprimée en millimètres). pour diverses valeurs de la pression de la vapeur de mercure :

⊠ $p_{Hg} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mm; ⊙ $p_{Hg} = 0,30 \cdot 10^{-3}$ mm;
⊡ $p_{Hg} = 0,18 \cdot 10^{-3}$ mm; △ $p_{Hg} = 0,10 \cdot 10^{-3}$ mm;
△ $p_{Hg} = 0,06 \cdot 10^{-3}$ mm.

Fig. 2. — Variation de $1/Q - 1$ pour l'azote, en fonction de la pression exprimée en centimètres de mercure.

mercure pour lesquelles notre procédé de mesure de Q n'est sans doute plus valable. Pour ces valeurs relativement élevées de la pression du gaz étranger, les modifications du profil spectral d'absorption de la vapeur de mercure ne peuvent plus être décrites par un simple élargissement Lorentz et notre mesure perd sa signification. La valeur de σ^2 ne peut se déduire que du comportement de Y(p) pour de très faibles pressions, ce qui conduit à $\sigma^2 = 0$ aux erreurs d'expériences près.

(1) Stern et Volmer, *Phys. Z.*, **20**, 1919, p. 183.
(2) M. W. Zemansky, *Phys. Rew.*, **31**, 1928, p. 812.
(3) J. L. Cojan et Y. Lécluse, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1327.
(4) S. S. Penner et R. W. Kavanagh, *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 1953, p. 385.
(5) Michell et Zemansky, *Résonance radiation and excited atoms*, Cambridge, 179.
(6) M. W. Zemansky, *Phys. Rew.*, **36**, 1930, p. 919.
(7) J. R. Bates, *J. Amer.-chem. Soc.*, **52**, 1932, p. 569.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Sur les possibilités de détection de la formation de certains composés du strontium par spectrophotométrie de flamme.* Note (*) de Mlle **Jeannine Debras** et M. **Igor Voïnovitch**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le nitrate de strontium, en présence des sels de sodium de divers cations, formerait des composés difficilement dissociables dans la flamme, correspondant au phosphate, sulfate, chlorure et sel double de sodium et strontium de l'acide éthylène diamine tétraacétique, ce dernier étant celui qui, atomisé dans la flamme oxyacétylénique, fournit pour la raie 4607,3 Å l'émission la plus intense.

Au cours de l'étude du dosage du strontium par spectrophotométrie de flamme dans les silicates, nous avons été amenés à examiner les perturbations apportées à l'émission de la raie d'atome neutre 4607,3 Å par la présence de différentes molécules dans la solution atomisée.

En plus des éléments constituants habituels des silico-alumineux ou calcaires : Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Be, Na, K, Li, etc. qui, tous, sont gênants à des degrés différents, peuvent être introduits au cours de l'attaque de la matière certains anions : NO_3^-, SO_4^{--}, Cl^-, dont l'influence a été peu étudiée jusqu'à présent.

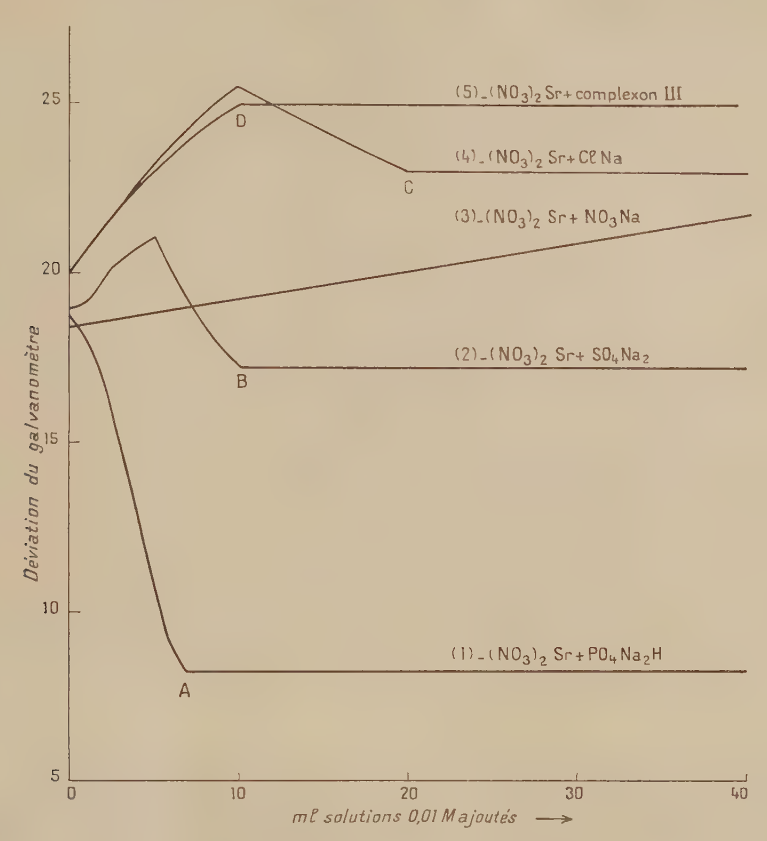
Sur un spectrophotocolorimètre électronique, muni d'un dispositif à flamme, alimenté à pressions constantes par de l'oxygène et de l'acétylène, nous avons étudié successivement les émissions : du nitrate de strontium, seul, puis accompagné de chlorures des cations précités, enfin additionné de différents sels d'un même cation : Na.

Nous avons pu ainsi constater un très net « effet anion ». En ajoutant, à des solutions de molarité donnée en $(NO_3)_2Sr$, des quantités croissantes de solutions équimoléculaires de PO_4Na_2H ou de SO_4Na_2, on observe, après une décroissance des déviations du galvanomètre, l'apparition d'un palier. Celui-ci débute pour des concentrations de PO_4Na_2H ou de SO_4Na_2, correspondant exactement aux quantités nécessaires à la formation des composés : $(PO_4)_2Sr_3$ et SO_4Sr. Ces derniers seraient plus difficilement dissociables dans la flamme et, par suite, conduiraient pour des concentrations égales en Sr, à des déviations plus faibles que les solutions de nitrate.

L'addition de quantités croissantes de ClNa ou NO_3Na à une solution de molarité donnée de $(NO_3)_2Sr$ provoque un accroissement des déviations, qui pour NO_3Na est proportionnel aux quantités introduites et pour ClNa présente un point anguleux correspondant à la formation de Cl_2Sr. La figure 1 montre l'aspect des différentes courbes obtenues.

A la vue de ces résultats, nous avons pensé que si nous faisions entrer le strontium dans un complexe se formant préférentiellement à tous ces

autres composés, on pourrait peut-être minimiser sinon supprimer toutes les interférences décrites. C'est pourquoi nous avons cherché quel pouvait être le comportement de solutions de $(NO_3)_2$ Sr en présence du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (complexon III).



Influence de quantités croissantes de solutions 0,01 M de différents sels de Na ajoutées à 10 ml de solution 0,01 M de $(NO_3)_2$Sr, le volume total étant 100 ml.

La courbe 5 de la figure 1 montre un palier correspondant à la formation du sel double de strontium et de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique. Par ailleurs, ce dernier composé est parmi les sels de Sr étudiés, probablement le plus facilement dissocié dans la flamme, puisque les déviations obtenues à concentrations égales en Sr, sont supérieures à celles obtenues avec les autres sels de strontium dans des conditions similaires d'émission.

Nous avons essayé l'action de différents anions, sur des solutions contenant du nitrate de Sr et du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétra-

acétique en quantité suffisante pour former le complexe avec le strontium et avons observé des influences qui se trouvent être toutes de même signe. Ces effets sont inhibiteurs et montrent que le composé formé n'est pas suffisamment stable pour donner une émission constante en présence des divers anions étudiés.

L'addition d'un grand excès de l'éthylène-diamine-tétraacétique à des solutions contenant le nitrate de strontium et les anions les plus « nocifs » tels que les phosphates et les sulfates de sodium, permet de diminuer, d'une façon notable, leur influence inhibitrice à l'égard de l'émission du strontium dans la flamme oxyacétylénique. Bien entendu, dans ce cas, l'addition de quantités équivalentes du complexon III aux solutions étalons est nécessaire, puisqu'après la stabilisation des déviations qui correspondent au palier (représenté sur la courbe 5 de la figure 1) on observe à nouveau un accroissement des déviations au fur et à mesure de l'augmentation des quantités d'éthylène-diamine-tétraacétique introduites.

En conclusion, l'étude des perturbations apportée à l'émission du strontium dans la flamme oxyacétylénique par différents sels, nous a permis de déceler par ce moyen physique la formation de différents composés du strontium grâce à l'apparition d'une constance des déviations du galvanomètre (palier) à partir de concentrations bien définies des divers sels étudiés. En outre, cette étude nous a conduit à montrer l'effet particulièrement nocif exercé à l'égard de l'émission de la raie 4 607,3 Å de Sr par différents anions et trouver un moyen pour minimiser ce dernier par l'emploi d'un réactif organique : l'acide éthylène-diamine-tétraacétique.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur la résonance magnétique des niveaux atomiques du mercure excités par bombardement électronique.* Note de MM. **Jean-Pierre Descoubes** et **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude des résonances magnétiques de plusieurs niveaux des atomes de mercure et de sodium, excités par bombardement électronique.

Lorsqu'on bombarde des atomes à l'aide d'électrons de faible énergie, certaines raies émises sont polarisées ([1]), ([2]). Nous avons montré dans deux Notes précédentes ([3]), ([4]) qu'il était possible d'utiliser ces résultats pour étudier la résonance magnétique de certains niveaux excités du mercure. Ces résonances sont détectées par la variation du taux de polarisation de la lumière émise. Cette méthode a été appliquée aux atomes de mercure et de sodium et les résultats suivants ont été obtenus.

Expériences sur le mercure. — En étudiant différentes raies du spectre, nous avons isolé les résonances magnétiques de trois niveaux :

1° Sur la raie $6\,^3D_3 - 6\,^3P_2$ (3 651 Å) on isole une résonance qu'on attribue, par effet de cascade, à un niveau de configuration $3\,F_4$, très probablement $6\,^3F_4$. Le manque d'un récepteur suffisamment sensible dans l'infrarouge ne nous a pas permis d'étudier la transition $6\,^3F_4 - 6\,^3D_3$ (17 190 Å).

2° Sur les raies $7\,^3S_1 - 6\,^3P_2$ (5 461 Å), $7\,^3S_1 - 6\,^3P_1$ (4 358 Å) et $7\,^3S_1 - 6\,^3P_0$ (4 047 Å), nous trouvons une même résonance que nous attribuons, également par un effet de cascade, à un niveau de configuration $^3P_2$ qui peut être soit $7\,^3P_2$, soit $5d^9\,6s^2\,6p\,^3P_2$. L'étude directe des transitions $7\,^3P_2 - 7\,^3S_1$ (11 287 Å) et $5d^9\,6s^2\,6p\,^3P_2 - 7\,^3S_1$ (15 295 Å) n'étant pas possible ici encore, nous ne pouvons pas préciser cette attribution.

3° Sur la raie 6 123 Å isolée à l'aide d'un filtre interférentiel apparaît une résonance qu'on peut attribuer au niveau $5d^9\,6s^2\,6p\,^1D_2$.

Pour des niveaux de radiofréquence très faibles, ces raies de résonance ont une forme de Lorentz et leur largeur limite pour un champ oscillant nul $\Delta\omega_0$ est reliée à la durée de vie T_0 par $\Delta\omega_0 = 2/T_0$.

Nous avons déterminé sur les isotopes pairs contenus dans le mercure naturel la durée de vie de ces niveaux ainsi que les facteurs de Landé g_J.

Dans le cas des isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg le rapport g_F/g_J expérimental s'est trouvé en très bon accord avec les valeurs théoriques. En outre, par l'étude du découplage hyperfin I. J. en utilisant une fréquence élevée pour le champ oscillant (594 et 310 Mc/s) nous avons pu déterminer une valeur approchée des structures hyperfines du niveau $6\,^3F_4$. Nous avons admis pour ce calcul un couplage I. J. parfait et nous avons négligé l'influence de la structure fine des niveaux $6\,^3F_4$ ainsi que, dans le cas de l'isotope 201, du moment nuclaire quadrupolaire.

Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant. Dans le cas des isotopes 199 et 201, le rapport signal/bruit des différentes résonances est faible, la précision des déterminations est parfois médiocre. Certaines résonances ne sont pas décelables.

Expériences sur le sodium. — Les raies issues des niveaux ^2S et ^2P ne semblent pas polarisées : nous n'avons décelé aucune résonance.

2° Sur l'ensemble des raies $4\,^2D \rightarrow 3\,^2P$ (5688 et 5682 Å) nous avons étudié une résonance correspondant aux facteur de Landé $g = 1{,}2$ que nous attribuons au niveau $4\,^2D_{5/2}$.

3° Sur l'ensemble des raies $5\,^2D \rightarrow 3\,^2P$ (4983 et 4978 Å) nous avons étudié deux résonances aux facteurs de Landé $g = 0{,}8$ et $g = 1{,}2$ que nous attribuons respectivement aux niveaux $5\,^2D_{3/2}$ et $5\,^2D_{5/2}$.

Ces résonances apparaissent aux emplacements correspondant aux facteurs de Landé théorique g_J (fréquence du champ oscillant : 25 Mc/s) ce qui laisse supposer un découplage hyperfin total dans ces conditions.

Des mesures approchées conduisent aux durées de vie approximatives

$$4^2D_{\frac{5}{2}} \quad \tau \simeq 5.10^{-8}\,\text{s}, \qquad 5^2D_{\frac{5}{2}} \quad \tau \simeq 2.10^{-7}\,\text{s}.$$

Des expériences en cours vont préciser ces points. En particulier nous espérons obtenir la structure hyperfine de ces niveaux en opérant en champ magnétique très faible.

Isotopes pairs.

Niveau.	Durée de vie (s).	g_J théorique.	g_J expérimental.
6^3F_4	$4,50 \pm 0,15.10^{-7}$	1,25	$1,2477 \pm 0,0004$
X^3P_2	$2,10 \pm 0,08.10^{-7}$	1,5	$1,4402 \pm 0,0007$
$^1D_2$	$1,5 \pm 0,3 .10^{-6}$	1	$1,1203 \pm 0,0003$

Isotope 199.

Niveau.	F.	g expérimental.	$\frac{g_F}{g_J}$ expérimental.	$\frac{g_F}{g_J}$ théorique.	Structure hyperfine (Mc/s).
6^3F_4	9/2	$1,082 \pm 0,0005$	$0,8887 \pm 0,0003$	0,8888...	$5\,850 \pm 200$
	7/2	$1,3850 \pm 0,0005$	$1,1113 \pm 0,0003$	1,1111...	
$^3P_2$	5/2	$1,15 \pm 0,0005$	$0,7995 \pm 0,0008$	0,8	
	3/2	–	–	1,2	
$^1D_2$	5/2	$0,902 \pm 0,005$	$0,805 \pm 0,01$	1,2	–
	3/2	$1,34 \pm 0,01$	$1,198 \pm 0,01$	0,8	

Isotope 201.

Niveau.	F.	g expérimental.	$\frac{g_F}{g_J}$ expérimental.	$\frac{g_F}{g_J}$ théorique.	Structure hyperfine (Mc/s).
6^3F_4	11/2	$0,9051 \pm 0,0005$	$0,7268 \pm 0,0005$	0,7272	$2\,860 \pm 50$
	9/2	$1,0237 \pm 0,001$	$0,8280 \pm 0,0005$	0,8282	$2\,340 \pm 50$
	7/2	–	–	1,01587	$1\,820 \pm 50$
	5/2	$1,781 \pm 0,0015$	$1,4290 \pm 0,001$	1,4285	

En résumé cette méthode complète la méthode de double résonance (5) en permettant l'étude de niveaux dont la durée de vie est supérieure à 5.10^{-8} s et qui peuvent être étudiés avec des amplitudes modérées du champ de radiofréquence. L'étude des niveaux à durée de vie plus courte est difficile, car un champ de radiofréquence trop intense perturbe sérieusement les trajectoires électroniques. D'autres éléments pourront être étudiés par cette méthode, en particulier les gaz inertes.

(1) SKINNER, *Proc. Roy. Soc.*, A, **112**, 1926, p. 642.
(2) SKINNER et APPLEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, **117**, 1928, p. 224.
(3) J.-C. PEBAY-PEYROULA, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 57.
(4) J.-C. PEBAY-PEYROULA, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 840.
(5) J. BROSSEL, *Ann. Phys.*, **7**, 1952, p. 622.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure*
24, *rue Lhomond, Paris* 5e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Le polonium 210 comme étalon de rayonnement* γ. Note de Mme **Geneviève Bastin-Scoffier** et M. **Robert J. Walen**, présentée par M. Francis Perrin.

Divers auteurs ont proposé d'utiliser le ^{210}Po émetteur α comme étalon de rayonnement γ.

Le ^{210}Po émet un groupe principal de rayons α d'énergie 5 305 keV (1) et un groupe de structure fine, de très faible intensité, correspondant au premier niveau excité de ^{206}Pb. Le polonium est ainsi un émetteur γ pratiquement monoénergétique, si l'on fait abstraction des rayonnements X d'autoionisation d'énergie beaucoup plus faible, faciles à discriminer.

Les avantages du polonium comme étalon sont :

— émetteur sans descendant radioactif;

— période assez grande et connue avec précision (138,4 j) (2);

— énergie γ très bien déterminée à partir du spectre de conversion du du ^{206}Bi (3) = 803,3 keV;

— coefficient de conversion total faible, de l'ordre de 10^{-2} et dont les erreurs de détermination influent assez peu sur l'intensité absolue γ;

— faible intensité γ, ce qui permet, pour une source d'intensité adaptée aux besoins de la spectrométrie γ, d'effectuer les mesures de la quantité de polonium par calorimétrie (rapport des dégagements d'énergie α/γ d'à peu près 635 000);

— élément très abondant en tant que sous-produit de la purification des minerais d'uranium, facile à extraire, à purifier, et à déposer sous forme concentrée.

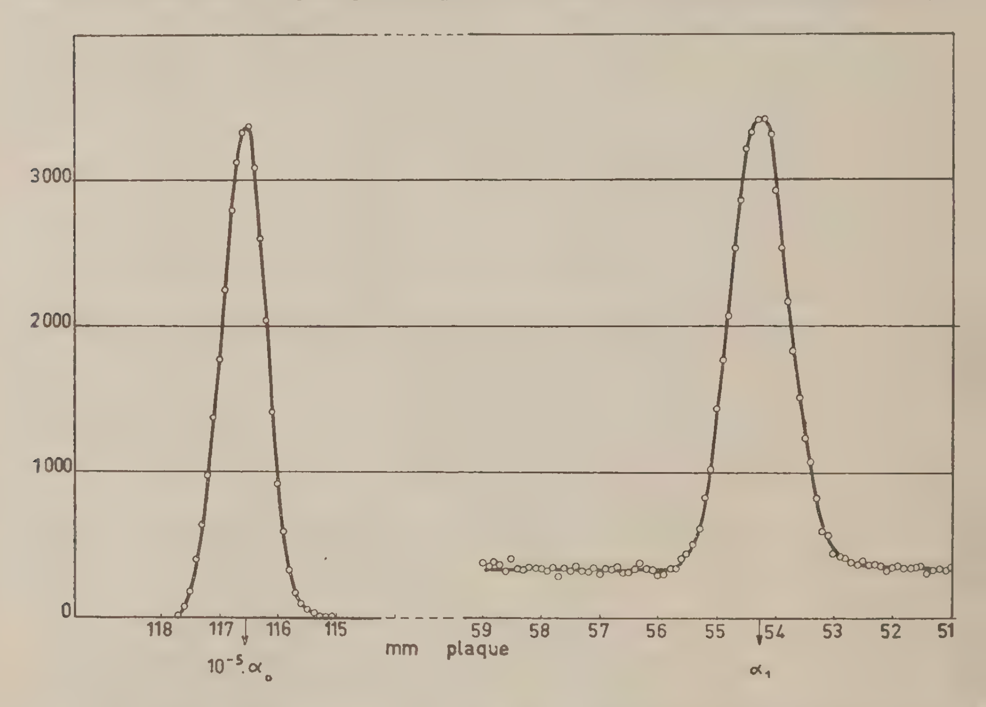
Seul le rapport d'embranchement du groupe de structure fine α n'est pas connu avec une précision satisfaisante, ce groupe n'ayant pas encore été mis en évidence et les mesures ayant toutes été faites par la voie indirecte du rayonnement γ, donc par rapport à d'autres étalons. Les dernières déterminations expérimentales du rapport γ/α, résumées dans (4) et (5), s'étalent entre 1,2 et $1,8.10^{-5}$. Afin de préciser sans ambiguïté le rapport d'embranchement, nous avons repris l'étude du spectre magnétique α du polonium en utilisant des techniques précédemment mises au point pour obtenir un fond très faible (6). Le dispositif (géométrie, champ, échelle d'énergie) était identique à celui utilisé dans un travail sur les structures fines de la famille du radium (7). La figure 1 montre le spectre obtenu avec une source de 110 μC, la ligne la plus faible (α_1) étant comptée sur une pose de 10 jours et la ligne principale (α_0) déduite d'une pose de 15 s. Avant et après l'expérience, des mesures d'intensité par compteur à scintillations ont montré qu'il n'y a pas eu de perte notable de matière active de la source. Les corrections d'angle solide, de centre de gravité

et de décroissance étant effectuées, on trouve

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{\gamma}{\alpha}(1 + \Sigma\alpha_c) = 1{,}07.10^{-5} \pm 2\ \% \qquad (\alpha_c,\ \text{coefficient de conversion interne}),$$

$$E_\gamma = \Delta E_\alpha \frac{210}{206} = 802\ \text{keV}.$$

Les $\pm 2\ \%$ se partagent en : statistique, 0,7 % ; incertitude d'angle solide, 0,5 %, et imprécision sur la pose de 15 s, 1 %. L'énergie est en bon accord avec la détermination plus précise par électrons de conversion [803,3 keV (3)],



l'écart pouvant provenir de ce que les deux lignes ont été comptées sur deux plaques différentes. La plaque intense n'a pas été dépouillée en dehors des régions utiles, mais un examen visuel montre qu'il n'y a pas d'autres raies de structure fine d'intensité relative supérieure à 2.10^{-6} au-delà de α_1.

Pour connaître le rapport γ/α, nous avons utilisé les coefficients de conversion interne du γ^{803} de ^{206}Pb, établis à partir de la spectrographie du ^{206}Bi [(3) et (8)] où ce rayonnement a une intensité de 100 %. Les déterminations utilisant le rayonnement X_K de ^{206}Pb provenant du ^{210}Po sont *à priori* grevées de l'incertitude sur la fraction de rayons X dûe à l'ionisation interne qui paraît prépondérante. Avec $\Sigma\alpha_c = 1{,}2.10^{-2}$ on trouve

$$\frac{\gamma}{\alpha} = 1{,}06.10^{-5} \pm 2\ \%.$$

(1) F. A. White, F. M. Rourke, J. C. Sheffield, R. P. Schuman et J. R. Huizenga, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 437.

(2) D. C. Ginnings, A. F. Ball et D. T. Vier, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 50, 1953, p. 75.

(3) D. E. Alburger et M. H. L. Pryce, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1482.

(4) N. S. Shimanskaia, *J. E. T. P.*, 4, 1957, p. 65.

(5) R. W. Hayward, D. D. Hoppes et W. B. Mann, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 54, 1955, p. 47.

(6) G. Bastin-Scoffier et R. Walen, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 527.

(7) R. Walen et G. Bastin-Scoffier, *C. R. du C. I. P. N.*, Paris, 1958, (sous presse).

(8) T. Novakov, S. Hultberg et B. Anderson, *Ark. Fys.*, 13, 1958, p. 117.

NEUTRONIQUE. — *Modifications par irradiation aux neutrons thermiques du poids spécifique et du module d'élasticité d'un verre borosilicaté.* Note de M. **Jean Paymal**, M[lle] **Micheline Bonnaud** et M. **Pierre Le Clerc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'irradiation d'un verre borosilicaté par les neutrons thermiques provoque une augmentation de 2 % du poids spécifique et de 4 % du module d'élasticité. L'observation de la guérison thermique des modifications ainsi obtenues fournit une intéressante possibilité d'étude du verre.

W. Primak (1), C. D. Bopp et R. L. Towns (2), R. Truell, J. de Klerck et P. W. Lévy (3) ont signalé des modifications sous l'influence d'irradiation dans un réacteur nucléaire, de certaines propriétés physiques de différents verres. Nous avons cherché à préciser l'importance, en fonction de la dose de neutrons thermiques reçue, des modifications de poids spécifique et de module d'élasticité d'un verre borosilicaté (verre Pyrex) ainsi que l'évolution de ces modifications au cours de traitements thermiques.

Le verre étudié répond à l'analyse pondérale centésimale suivante : SiO_2, 80,2; B_2O_3, 12,9; Al_2O_3, 2,2; Na_2O, 3,4; K_2O, 1,2; divers, 0,1.

Les échantillons ont été exposés dans les canaux d'irradiation du réacteur nucléaire EL 2 à l'action des différents rayonnements qui y règnent; la principale origine des modifications des propriétés envisagées ici est la réaction (n, α) des neutrons thermiques sur le bore contenu dans le verre (1)

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{4}_{2}\mathrm{He} + 2{,}5\ \mathrm{MeV}.$$

Les noyaux de lithium et d'hélium projetés par cette réaction déplacent un certain nombre des atomes du verre dont, par suite, la structure et les propriétés se trouvent modifiées.

Il y a lieu d'utiliser des échantillons de petites dimensions de façon que la dépression du flux neutronique dans l'échantillon soit suffisamment

petite pour pouvoir être négligée et que l'échauffement des échantillons soit minime.

En effet, le bore 10 ayant une grande section de capture pour les neutrons, absorbe ceux-ci et réduit la valeur du flux particulièrement à cœur des échantillons. Les modifications étant fonction de la dose de neutrons reçue, il en résulterait un corps hétérogène si l'on choisissait des échantillons trop gros.

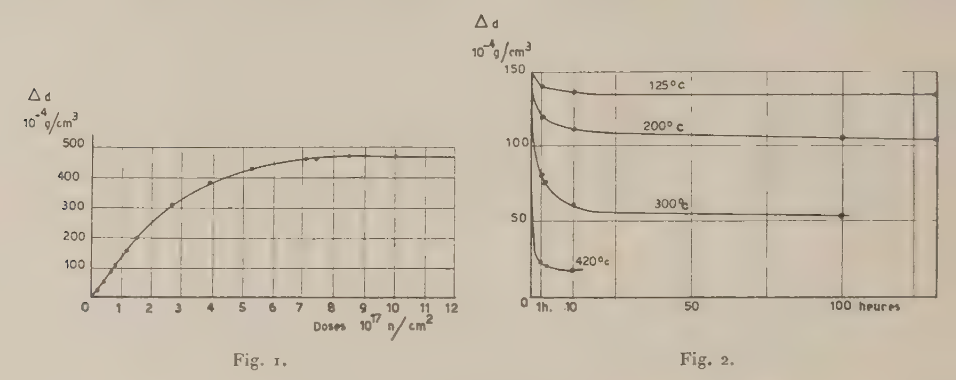


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de poids spécifique du verre Pyrex en fonction de la dose de neutrons thermiques.

Fig. 2. — Évolution par traitement thermique du poids spécifique du Pyrex irradié en fonction de la durée du séjour à différentes températures.

Par ailleurs, la température à laquelle se trouvent les échantillons en cours d'irradiation a une influence sur l'importance finale des modifications induites. Les réactions (n, α), en particulier, dissipent une énergie importante sous forme de chaleur; l'échauffement des échantillons est d'autant plus important que les dimensions de ces échantillons sont plus grandes et que le flux est plus intense. Aussi les irradiations ont-elles été effectuées dans des flux égaux ou inférieurs à 10^{12} n th/cm² s. La température atteinte par les échantillons dans le réacteur a été de 60-70°.

1. *Poids spécifique.* — Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un densimètre à immersion. La valeur initiale de $2{,}229 \pm 0{,}001$ g/cm³ du poids spécifique augmente avec la dose jusqu'à un palier assez long et diminue légèrement ensuite pour les très fortes irradiations. Dans le cas d'un échantillon parallélipipédique de dimensions $0{,}1 \times 0{,}2 \times 0{,}2$ cm, la modification (*fig.* 1) du poids spécifique est de $+0{,}045$ g/cm³, ce qui représente une augmentation relative de 2 %.

Si les échantillons sont, après irradiation, portés à des températures de quelques centaines de degrés, on constate une atténuation des modifications induites par l'irradiation. Cette atténuation tend vers un palier

pour chaque température de traitement (*fig.* 2), ce qui laisserait supposer que les atomes déplacés possèdent des niveaux d'énergie différents.

2. *Module d'élasticité.* — Les mesures ont été effectuées par ultrasons (5) à partir du phénomène de résonance d'un barreau cylindrique de diamètre 0,26 cm et de longueur 5 cm. La valeur initiale du module (6 400 kg/mm²)

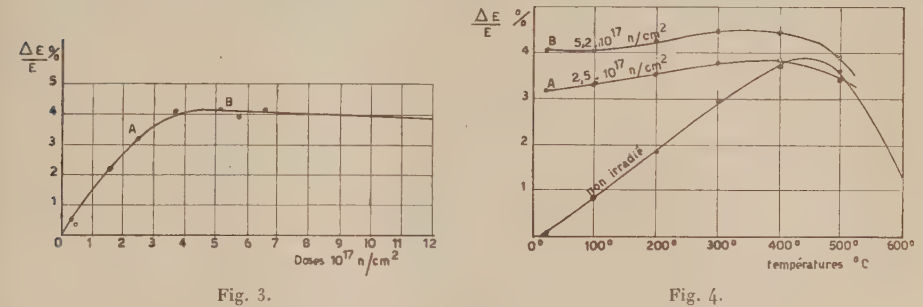


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variation du module d'élasticité du verre Pyrex en fonction de la dose de neutrons thermiques.

Fig. 4. — Évolution en fonction de la température du module avant et après irradiation.

augmente avec la dose jusqu'à un maximum auquel correspond une modification de 4,1 % qui est atteinte pour une irradiation de 5.10^{17} n/cm² (*fig.* 3).

L'atténuation, pour une élévation de la température à une vitesse de 2°/mn, de la modification obtenue par irradiation semble progressive (*fig.* 4). Elle est complète vers 550°. On retrouve alors la valeur initiale du module.

(1) W. PRIMAK, *A. N. L.*, 4952, 4 mars 1953, p. 9.
(2) C. D. BOPP et R. L. TOWNS, *Radiation Stability of Ceramic Materials* (*O. N. R. L.*, **2188**, août 1956, p. 31).
(3) R. TRUELL, J. DE KLERCK et P. W. LÉVY, *J. Appl. Phys.*, février 1958, p. 225.
(4) S. GLASSTONE et MILTON C. EDLUND, *The Elements of Nuclear Reactor Theory*, p. 42 (6e éd.).
(5) G. MAYER et J. GIJON, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 704-706.

(*Service des Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Polarisation dynamique des noyaux du silicium* 29 *dans le silicium à* 4,2°K. Note (*) de MM. **ANATOLE ABRAGAM, JEAN COMBRISSON et IONEL SOLOMON**, transmise par M. Francis Perrin.

La polarisation dynamique des noyaux de ²⁹Si dans le silicium a été étudiée à la température de l'hélium liquide. L'« effet solide » obtenu, distinct de l'effet Overhauser, est décrit.

Les expériences décrites dans une Note précédente [1] ont été étendues aux températures de l'hélium liquide. Dans une première expérience qualitative, un échantillon de silicium dopé au phosphore (concentration d'environ 5.10^{16} atomes de P par centimètre cube), dont le spectre de résonance électronique à 4,2°K est représenté sur la figure 1, a été irradié dans une cavité résonante au moyen d'un klystron fournissant une puissance de 200 mW à une fréquence de 9 200 MHz. Cette cavité était placée dans un champ $H_0 = 3\,300$ gauss. Après

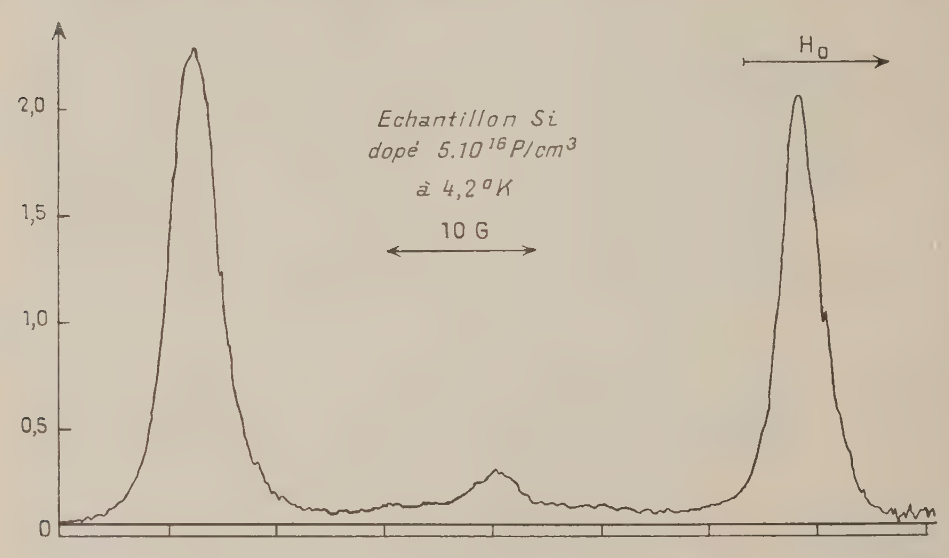


Fig. 1. — Résonance électronique du silicium dopé au phosphore.

irradiation de 1 h, l'échantillon retiré de la cavité et placé, à température ordinaire, dans un spectromètre à résonance nucléaire selon une technique déjà décrite [1] a présenté une polarisation nucléaire importante du ^{29}Si : le signal obtenu a été 120 fois le signal acquis dans une expérience identique où aucune puissance U. H. F. n'était envoyée dans la cavité.

Pour une étude quantitative un dispositif permettant d'observer la polarisation nucléaire de l'échantillon *in situ* a été réalisé. Il sera décrit en détail dans une autre publication [2].

Le temps de relaxation T_1 du ^{29}Si à 4,2°K a pu être estimé en donnant à l'échantillon une polarisation nucléaire dynamique beaucoup plus grande que la polarisation naturelle S_0 puis en étudiant la décroissance du signal en fonction du temps. On a ainsi pu obtenir $T_1 \simeq 18$ h. La polarisation d'équilibre S_0 a été estimée en observant la valeur du signal naturel $s(t)$ au bout d'un temps $t \ll T_1$ et en calculant $S_0 = [s(t)/t]T_1$. La valeur ainsi trouvée n'est pas, vu la précision expérimentale, en contradiction avec celle déduite

de mesures à l'air liquide : $S_0 = S'_0 . 77/4,2$ où S'_0 est la polarisation d'équilibre à l'air liquide atteinte en 30 mn.

Les résultats d'une série d'expériences de polarisation dynamique à 4,2°K sont représentés sur la figure 2 où l'on a porté en abscisses le champ H_0 où se faisait l'irradiation U. H. F. (à 9 300 MHz) et en ordonnées la polarisation nucléaire dynamique (en unités arbitraires) après une irradiation de 5 mn.

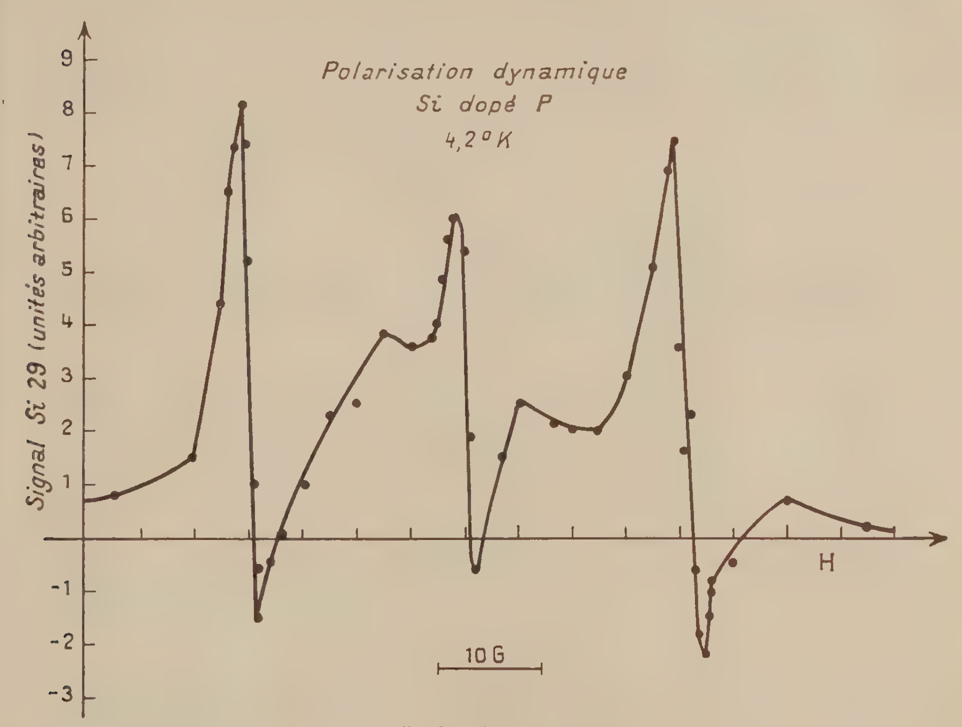


Fig. 2. — Effet de polarisation dynamique.

Le signe + correspond à des polarisations dynamiques opposées à la polarisation naturelle. Il est clair, d'après la forme de la courbe, que la polarisation observée est essentiellement due non à un effet Overhauser mais à « l'effet solide » décrit précédemment ([3]).

Nous interprétons les pics centraux de la courbe 2 comme la contribution d'amas de deux atomes de phosphore voisins, ils correspondent au petit pic central sur la courbe 1.

L'interprétation de la polarisation dynamique comme un « effet solide » distinct de l'effet Overhauser est confirmée par la durée du temps de polarisation dynamique $T'_1 \simeq 3$ h bien inférieur au temps T_1.

La polarisation dynamique maximum observée après 2 h d'irradiation et

pour une dissipation de puissance U.H.F. de 200 mW dans la cavité ($Q = 2000$) est 30 fois la polarisation d'équilibre naturelle correspondant à une température de spins nucléaires à 3 000 gauss de — 0,14° K environ. Les raisons pour lesquelles l'accroissement théorique $\mu_e/\mu_{Si} = 3500$ n'est pas atteint ainsi qu'une interprétation théorique plus complète des résultats seront discutées ultérieurement.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

[1] A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1035.

[2] *J. Phys. Rad.*, (sous presse).

[3] A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la constante d'équilibre isotopique eau-hydrogène sélénié.* Note (*) de Mlle **Danièle Marx**, transmise par M. Francis Perrin.

Principe. — L'équilibre isotopique du deutérium entre l'eau et l'hydrogène sulfuré est, on le sait, à la base de la principale méthode actuellement mise en œuvre pour la production industrielle d'eau lourde. La constante d'équilibre de cette réaction, étudiée par ailleurs par de nombreux auteurs, ayant été déterminée récemment avec une précision accrue [1], [2], il était intéressant d'étendre notre connaissance de cette constante aux hydracides des autres éléments de la même famille. Nous avons donc étudié l'équilibre isotopique

$$\mathrm{SeH_2 + HDO_{liq} \rightleftharpoons SeHD + H_2O_{liq}}.$$

Cette réaction procède par simple contact des réactifs, avec une grande rapidité.

La thermodynamique statistique donne, pour la constante d'équilibre K, en phase gazeuse, l'expression

$$K = \frac{Z_{HDO}}{Z_{H_2O}} \frac{Z_{H_2Se}}{Z_{HDSe}} e^{\frac{W}{T}}.$$

W étant une constante et Z étant les fonctions de partition des molécules, évaluées en considérant l'état fondamental comme état d'énergie zéro.

Nous avons calculé les fonctions de partition Z à partir des données spectroscopiques de rotation et de vibration [3], [4].

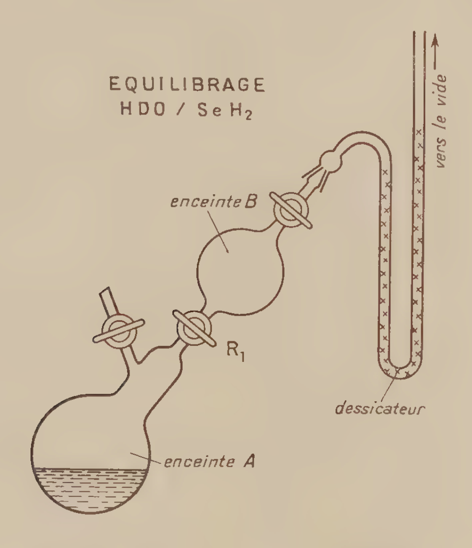
Les résultats expérimentaux donnent la constante d'équilibre k en phase liquide. Celle-ci est reliée à la constante K par la relation $k = hK$, h étant la constante d'équilibre isotopique eau liquide-eau vapeur qui est connue avec une précision suffisante [5].

Les résultats expérimentaux permettent donc de déterminer la constante W. Connaissant W, il est ensuite facile de tabuler k et K en fonction de la température.

Étude expérimentale. — Nous avons obtenu SeH_2, pur et sec, en faisant l'attaque du séléniure d'aluminium par l'acide métaphosphorique ([6]), ([7]),

$$Se_3Al_2 + 6PO_3H \rightarrow 3SeH_2 + 2(PO_3)_3Al$$

L'hydrogène sélénié est instable à la lumière et se décompose en H_2 et Se rapidement. Il convient donc de le conserver à l'obscurité totale.



L'appareillage utilisé est essentiellement composé d'une enceinte réactionnelle A, d'une enceinte B servant à l'échantillonnage, et d'un dessiccateur contenant de l'anhydrone (perchlorate de magnésium anhydre), plongés dans un thermostat et reliés à la ligne à vide (voir *figure*).

Quand l'équilibre est réalisé dans A, le vide étant fait dans B, il suffit d'ouvrir R_1, un court instant, pour prélever un échantillon de phase vapeur.

L'hydrogène sélénié est recueilli à la température de l'azote liquide, après s'être débarrassé de la vapeur d'eau sur le desséchant.

Le SeH_2 ayant été équilibré avec DHO, est réduit à l'état d'hydrogène sur un four à uranium à 700° C ([8]).

Cet hydrogène est ensuite analysé isotopiquement par un spectromètre de masse spécialement conçu pour les hydrogènes faiblement deutérés.

Nous avons ainsi c = concentration en D du SeH_2 à l'équilibre.

C étant la concentration en D de l'eau à l'équilibre, nous pouvons

écrire en première approximation $k = C/c$, C et c étant très petits, dans le cas qui nous intéresse (de l'ordre de 250.10^{-6} et 110.10^{-6}).

De plus, étant donné le nombre d'atomes de D dans l'eau en regard de celui du SeH_2, on peut considérer que le titre de l'eau, à l'équilibre, n'a pas varié par rapport au titre initial C_0. Nous aurons donc simplement la formule $k = C_0/c$.

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants :

t (°C).	k_{exp}.	h.	K_{exp}.
3,8	3,097	1,100	2,815
14	2,952	1,087	2,716
25	2,810	1,074	2,616
37	2,673	1,063	2,514
50	2,550	1,053	2,422
64	2,425	1,043	2,325
79,3	2,317	1,035	2,238

Résultats obtenus :

Table des valeurs de K *et* k
déterminées par la méthode semi-expérimentale exposée ci-dessus.

t (°C).	Log h.	Log K.	Log k.	h.	K.	k.
0	0,0432	0,4777	0,5009	1,105	2,868	3,169
10	0,0379	0,4407	0,4786	1,091	2,758	3,010
20	0,0333	0,4248	0,4581	1,030	2,660	2,872
30	0,0292	0,4100	0,4392	1,069	2,571	2,749
40	0,0256	0,3962	0,4218	1,061	2,490	2,641
50	0,0224	0,3832	0,4056	1,053	2,417	2,545
60	0,0196	0,3710	0,3906	1,046	2,350	2,458
70	0,0171	0,3595	0,3766	1,040	2,288	2,380
80	0,0148	0,3487	0,3635	1,035	2,232	2,310
90	0,0129	0,3384	0,3513	1,030	2,180	2,245
100	0,0111	0,3287	0,3398	1,026	2,132	2,187

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) ROTH, STOULS, DIRIAN, LAZARD et NIEF, *Production d'eau lourde en France* (15/P/1261, Conférence de Genève, 1958).

(2) GRANDCOLLOT et MARX, *C. E. A.*, Travaux non publiés.

(3) A. P. ALTSHULLER, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 61, 4, 1957, p. 509.

(4) BENEDICT, GAXLAR et PLYLER, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 24, 1956, p. 1136.

(5) MILES et MENZIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1068.

(6) FONZES-DIACON et FORCRAUD, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 1209.

(7) C. W. BILLS et A. R. RONZIO, *A. E. C. U.*, 619, 55-1-293.

(8) G. BIGELEISEN, M. L. PELMAN et H. C. PROSSER, *Anal. Chem. U. S. A.*, 24, 1952, p. 1356.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'étude magnétique du système cérium-hydrogène; influence d'impuretés de fer. Essai d'interprétation.* Note (*) de M. **Halim J. Albany**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude magnétique du système cérium-hydrogène a été effectuée à la température ambiante; les susceptibilités ont été mesurées par la méthode de Gouy, au moyen d'une balance de Pascal ([1]). Un porte-échantillon spécialement conçu pour une telle étude permet d'effectuer des additions successives d'hydrogène sur l'échantillon métallique façonné en forme de lame. Des mesures magnétiques sont faites après chaque absorption, en sorte qu'il est possible de suivre, pour un même échantillon, la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration en hydrogène. Dans le domaine Ce-CeH_2 environ, l'absorption de l'hydrogène est réalisée vers 350° C et à des températures moins élevées pour des taux d'hydruration supérieurs. Après chaque absorption, l'échantillon hydruré est maintenu, pendant une vingtaine d'heures, à la température à laquelle celle-ci a lieu; il est ensuite ramené progressivement jusqu'à la température ambiante. Les échantillons métalliques, provenant de blocs de cérium d'origines différentes, renferment des quantités de fer variant entre 0,3 et 0,005 %. Les lames ont les dimensions suivantes : longueur, 45 mm; largeur, 1,3 à 2 mm; épaisseur, 0,08 à 0,15 mm. En vue d'éviter l'effritement des lames ou leur rupture aux endroits où elles présenteraient des tensions, il est nécessaire de procéder, après recuit, à des additions limitées d'hydrogène.

Les échantillons de cérium utilisés dans cette série d'expériences présentent une susceptibilité spécifique : $\chi_s = (17{,}0 \pm 0{,}1).10^{-6}$, en bon accord avec les valeurs publiées par d'autres auteurs ([2]). Jusqu'à un taux d'hydruration qui, dans les différentes expériences effectuées, ne s'est jamais trouvé inférieur à 1 at. H/at. Ce et qui peut approcher sensiblement 1,95 at. H/at. Ce, la susceptibilité paramagnétique n'a pas présenté, aux erreurs d'expériences près, de variations sensibles. Au-delà de cette teneur, une anomalie ferromagnétique a été observée; ainsi pour un échantillon renfermant 0,29 % de fer ([3]), la susceptibilité augmente fortement avec la concentration en hydrogène, jusqu'à atteindre, au voisinage de CeH_2, une valeur trois fois plus grande que celle du métal, le caractère ferromagnétique du système s'accentuant parallèlement. Au-delà de CeH_2 et jusqu'à $CeH_{2.6}$ environ, la susceptibilité apparente ne subit plus de variations significatives et le caractère ferromagnétique du système demeure alors inchangé. Pour un échantillon renfermant une quantité de fer nettement plus faible (0,005 %), l'anomalie ferromagnétique est peu marquée; elle s'est manifestée vers le taux de 1,92 at. H/at. Ce.

Il apparaît que le fer, à l'état d'impuretés, initialement combiné au cérium ou dissous dans la masse, et ayant, de ce fait, perdu son caractère ferromagnétique, peut précipiter au cours de l'hydruration en formant des inclusions ferromagnétiques. Le phénomène présente d'ailleurs un caractère de réversibilité : une désorption d'hydrogène jusqu'à un taux inférieur à 2 at. H/at. Ce provoque à la fois un abaissement de la susceptibilité et une diminution du caractère ferromagnétique; ce qui laisse supposer une redistribution des atomes de fer dans la masse ou leur éventuelle recombinaison avec le cérium. Un phénomène analogue a été signalé pour le système zirconium-hydrogène [4].

Comme j'ai pu le constater par ailleurs, la composition à laquelle apparaît l'anomalie est variable et dépend des traitements thermiques auxquels sont soumis les échantillons. Pour certains de ces derniers, le maintien à 400° C du système pour lequel le ferromagnétisme vient de se manifester permet de faire disparaître celui-ci. Toutefois, cette anomalie ne peut être évitée dans le domaine $CeH_{1,9}$-CeH_2. De telles observations impliquent d'une part la possibilité de diffusion du fer vers les zones non hydrurées de l'échantillon, d'autre part que la précipitation devient inévitable lorsque toute la masse du métal est touchée par l'hydrogène. De toutes manières, la précipitation prend fin, quelle que soit la composition à partir de laquelle elle commence à se manifester, pour un taux d'hydruration de 2 at. H/at. Ce; au-delà de cette composition, qui se situe au voisinage de la limite supérieure du palier de l'isotherme, le caractère ferromagnétique reste stable. Une telle constatation implique la formation, souvent envisagée, d'un composé défini CeH_2.

Dans l'intervalle Ce-$CeH_{1,9}$, intervalle devant sans doute s'étendre jusqu'à CeH_2 environ pour des échantillons exempts de fer, le système cérium-hydrogène présente sensiblement la même susceptibilité que le cérium métallique. Au-delà de CeH_2, ni la composante ferromagnétique, ni la composante paramagnétique de la susceptibilité apparente ne subissent de variations significatives; compte tenu du décalage résultant de l'anomalie ferromagnétique, ceci conduit à penser que, dans ce domaine de compositions, la susceptibilité paramagnétique serait sensiblement la même que celle observée dans le premier intervalle. On peut donc en conclure que « la couche $4f$ » telle qu'elle se présente dans le cérium métallique ne serait pas modifiée notablement par l'absorption de l'hydrogène, et en conséquence, ne contribuerait pas directement à la liaison hydrogène-métal.

L'éventualité d'un caractère prédominant ionique des liaisons cérium-hydrogène peut être envisagée, Libowitz et Gibb [5] ont comparé les rayons de l'ion H^- dans différents composés du type MH_2, où M est un métal de transition et, en particulier, un métal de terres rares; l'accord

satisfaisant obtenu entre ces valeurs (rayon de l'ion H^-, 1,29 ± 0,05 Å) a conduit ces auteurs à appuyer, pour ces composés, l'hypothèse d'une liaison hydrogène-métal du type ionique. Par ailleurs, le composé CeH_2, où l'hydrogène occupe les sites tétraédriques, présente par rapport au cérium un réseau dilaté (6).

Il y a lieu dans cette hypothèse d'admettre que l'affaiblissement de la liaison métallique résulte de la formation de la liaison ionique hydrogène-métal. Sur les trois électrons $5\,d$ et $6\,s$ du cérium, deux participeraient ainsi à la liaison métal-hydrogène; le troisième électron ne contribuerait que faiblement à la liaison métallique, donnant ainsi à ce composé son caractère semi-métallique, la fraction restante de cet électron participant à la bande de conduction.

Pour les compositions supérieures à CeH_2, le réseau subit une contraction. Dans ce système auquel on a attribué le caractère d'une « solution solide » d'hydrogène dans le composé CeH_2, l'hydrogène occupe les sites octaédriques (6); cet hydrogène est susceptible également de présenter un caractère ionique, ce qui expliquerait la perte quasi totale du caractère métallique.

Ces observations sont à rapprocher des conclusions de Stalinski (7) sur les propriétés électriques et magnétiques du système lanthane-hydrogène.

Parallèlement à ces considérations, il y a lieu d'envisager, tout particulièrement pour les compositions élevées, l'importance prise par la formation de défauts et l'influence de ces derniers sur le taux d'absorption (8).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) A. Pacault, *Thèse*, Paris, 1946.

(2) F. Trombe et M. Foëx, et autres références, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 417.

(3) Cérium de la Société des Terres Rares.

(4) J. Fitzwilliam, A. Kaufmann et C. Squire, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 678.

(5) G. G. Libowitz et T. R. P. Gibb, Jr., *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 510.

(6) C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. Hellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1226.

(7) B. Stalinski, *Bull. Acad. pol. Sc.*, 5, 1957, p. 997 et 1001.

(8) A. L. G. Rees, *Trans. Faraday, Soc.*, 50, 1954, p. 335.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la chimisorption du cyanogène sur les gels de silice.*

Note de Mme **Jacqueline Gallard-Hasid**, MM. **Henri James** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Pascal.

On a pu mettre en évidence l'absorption chimique à haute température du cyanogène sur les gels de silice. La chimisorption du cyanogène est suivie d'une polymérisation de C_2N_2 aux températures inférieures à 650°C, tandis qu'entre 650 et 900°C se produit une réaction chimique de réduction de la silice.

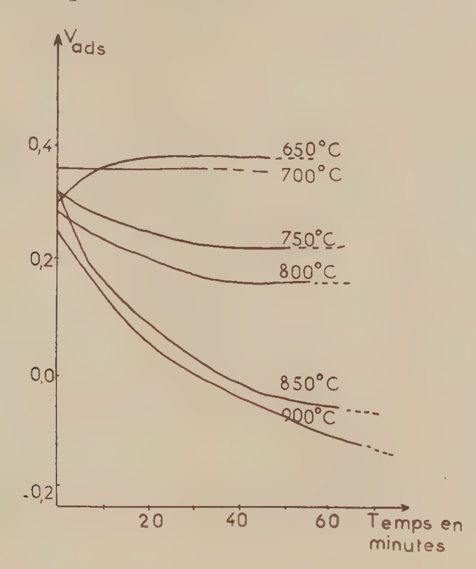
L'étude de l'oxydation du cyanogène par les gels de silice à haute température [1] et la recherche du mécanisme de cette réaction [2] nous ont conduit à étudier la chimisorption de ce gaz sur la silice.

On sait que le cyanogène, sous l'action de divers facteurs tels que la lumière solaire, les traces de vapeur d'eau, la présence de certains oxydes ou de composés hydrogénés est susceptible de se polymériser en donnant un composé solide brun, mal défini, le paracyanogène [3]. Les études de la réaction réversible cyanogène-paracyanogène [4], effectuées dans un récipient en silice, montrent que le cyanogène n'est stable à la pression atmosphérique qu'au-dessus de 600° C. Les expériences préliminaires effectuées en présence de gels de silice ont confirmé ces résultats. On ne peut donc pas établir un réseau d'isobares d'adsorption complet dont le domaine de températures serait compris entre — 22° C (température de liquéfaction du cyanogène) et 900° C [température maximum utilisée lors des expériences d'oxydation du cyanogène en présence des gels de silice [2]]. Nous avons alors limité notre étude de l'adsorption du cyanogène sur les gels à un domaine de hautes températures qui correspond à celui des études de la combustion du cyanogène, soit 650 à 900° C.

Après avoir observé que sur les parois de l'ampoule d'adsorption, il n'y a pas de chimisorption mesurable du cyanogène, nous avons effectué des mesures d'adsorption chimique de ce gaz sur les gels de silice P (un gel microporeux) et F (un aérogel) calcinés et stabilisés à diverses températures, dont les caractéristiques ont été analysées en détails dans des publications antérieures de ce laboratoire [2], [5].

Lorsqu'on mesure les variations avec le temps de la pression de cyanogène à partir de l'instant de sa mise en présence avec une quantité connue de gel de silice porté à une température fixée, on observe d'abord une diminution importante et très rapide de cette pression indiquant la chimisorption du C_2N_2, suivie ensuite d'une augmentation. On constate que, si le temps de contact du cyanogène avec le gel de silice est suffisamment long, la pression dans le système peut dépasser la pression employée au début de l'expérience. Cette observation conduit à penser que le phénomène responsable de l'accroissement de la pression est une désorption de produits dus à une réaction en phase adsorbée. Il n'était, par conséquent, pas possible de tracer des isobares d'adsorption et nous avons calculé les variations de volumes correspondant aux variations de pression mesurée à intervalles de temps réguliers (*fig.* 1). Les courbes de cette figure sont relatives aux variations de volumes obtenues à différentes températures par introduction du cyanogène sous une pression de 400 mm de mercure, dans une ampoule contenant 2 g de gel P calciné à 900° C ayant une surface spécifique de 7 m²/g. On peut constater qu'à 650 et à 700° C, on observe une adsorption de cyanogène. A 750° C ou à des températures plus élevées,

on peut observer qu'il y a au début une adsorption très rapide de cyanogène, mais qu'ensuite le volume adsorbé apparent diminue et que le volume total après un certain temps peut être même dans certains cas (900° C) supérieur au volume initial. Pour expliquer ce phénomène, on doit admettre la désorption d'un mélange gazeux tel qu'à une molécule de cyanogène disparu de la phase gazeuse corresponde la formation et désorption d'un nombre de molécules supérieur à l'unité.



Si la dissociation du cyanogène en radicaux CN peut être admise à la suite de sa chimisorption sur le gel de silice, il est improbable que ces radicaux soient désorbés sous forme stable : ils doivent se recombiner instantanément. On est, par conséquent, conduit à envisager une réaction entre le cyanogène et la silice, ou tout au moins la surface du gel de silice : telle que

(1) $$C_2N_2 + SiO_2 \rightarrow 2SiO + 2CO + N_2$$

ou même

(2) $$C_2N_2 + SiO_2 \rightarrow Si + 2CO + N_2$$

ou encore

(3) $$C_2N_2 + 2SiOH \rightarrow 2SiO + 2HCN.$$

On voit que les réactions (1) et (2) doivent avoir pour conséquence la formation de l'oxyde de carbone, tandis que la réaction (3), faisant intervenir les groupements oxhydriles de la surface du gel de silice, conduit à la formation d'acide cyanhydrique. Afin de déterminer les produits de la réaction, le mélange gazeux a été analysé à l'aide d'un spectrographe

infrarouge à double faisceau. Seul l'oxyde de carbone a pu être détecté et il est important de souligner que nous avons pu mettre en évidence même pour les températures de réaction de 650 ou 700° C, températures pour lesquelles la méthode manométrique ne permet pas de déceler de réaction entre la silice et le cyanogène. On peut conclure de ces expériences que le cyanogène réagit avec la silice probablement suivant une des réactions (1) et (2) indiquées précédemment.

En ce qui concerne la comparaison de la réactivité des gels F et P, nous avons observé que l'adsorption du cyanogène sur le gel F est plus importante que sur le gel P et que la réaction gaz-solide est également plus rapide sur le premier gel que sur le second. Ceci permet de conclure que la réactivité du gel F aussi bien vis-à-vis de l'adsorption du cyanogène que vis-à-vis de la réaction gaz-solide est plus importante que celle du gel P. Remarquons, enfin, que les observations sur la polymérisation du cyanogène sur les gels P et F conduisent aux mêmes conclusions.

En résumant ces expériences préliminaires, on peut conclure qu'on peut mettre en évidence la chimisorption du C_2N_2 sur les gels de silice à haute température, chimisorption dont l'importance varie avec la nature du gel, mais que la réaction du cyanogène et de la silice, qui se fait à toutes températures compatibles avec la stabilité de ce gaz rend les mesures de la chimisorption impossibles dans les conditions usuelles. Des études sont en cours en vue de préciser la nature et le mécanisme de cette réaction gaz-solide, qui à notre connaissance n'a pas été signalée.

(1) H. Hasid, M. Destriau, H. James, B. Imelik et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2263.

(2) J. Hasid, H. James et B. Imelik, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) Schutzenberger, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1880, p. 315.

(4) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Paris, 1932.

(5) A. Frachon de Pradel et B. Imelik, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la fission moléculaire de méthanols isotopiques par impact électronique.* Note de Mlle Madeleine Corval, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'effet isotopique dans la fission moléculaire par impact électronique a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, concernant en particulier l'hydrogène et plusieurs hydrocarbures, parmi lesquels le méthane (1), (2), (3).

L'examen des spectres de masse du méthane et des différents méthanes

deutériés a mis en évidence un effet isotopique très net sur les probabilités de formation d'ions d'un type déterminé par départ d'atomes d'hydrogène. La théorie statistique développée par Eyring et ses collaborateurs pour le calcul *a priori* des spectres de masse des hydrocarbures paraffiniques rend compte d'un tel effet isotopique (4).

Nous nous sommes attachée à évaluer l'importance de l'effet d'isotopie pour le méthanol. Les données expérimentales ont été fournies par l'analyse des spectres de masse des molécules isotopiques : CH_3OH, CD_3OH, CH_3OD, CD_3OD.

Une première approximation, en valeur relative, de la probabilité de coupure d'une liaison déterminée est fournie par le nombre d'ions porteurs d'une seule charge formés par coupure de cette liaison. Pour une liaison C—H ou pour une liaison O—H, la probabilité de coupure ainsi définie fait intervenir aussi bien le nombre des ions H^+ que le nombre des fragments ionisés obtenus par départ d'un atome d'hydrogène. En pratique, le nombre d'ions hydrogène est faible par rapport au nombre de radicaux chargés, et nous avons considéré dans la suite de ce travail le nombre des fragments ionisés comme une valeur acceptable de la probabilité de coupure. Il est, d'autre part, généralement admis que la probabilité relative d'enlever plusieurs atomes à la molécule est égale au produit des probabilités relatives d'enlever séparément chacun des atomes. Cette hypothèse est considérée ici comme valable, au moins en première approximation.

Moyennant ces hypothèses, nous avons pu déterminer, par comparaison des couples de valeurs fournies pour des pics correspondants par les spectres de masse des méthanols étudiés, les coefficients suivants :

$$a_1 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OH} = 0,99,$$

$$a_2 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OD} = 0,95,$$

$$a_3 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OH} = 1,12,$$

$$a_4 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OD} = 0,93,$$

$$b_1 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un H hydroxylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un H hydroxylique quitte } CH_3OH} = 0,99,$$

$$b_2 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un H hydroxylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CD_3OD} = 1,5,$$

$$b_3 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CH_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CH_3OH} = 0,67,$$

$$b_4 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CD_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CH_3OD} = 0,97.$$

1. *Effet d'isotopie pour les atomes d'hydrogène du groupe méthyle.* — A partir des valeurs obtenues pour les coefficients a_i, nous avons pu classer les méthanols isotopiques selon la probabilité P de coupure d'une liaison hydrogénée méthylique :

$$P^{(C-D)}_{CD_3OH} < P^{(C-H)}_{CH_3OH} < P^{(C-D)}_{CD_3OD} < P^{(C-H)}_{CH_3OD}$$

On voit ainsi que, pour des méthanols renfermant, soit OH, soit OD, les atomes D méthyliques se séparent moins facilement que les atomes H méthyliques. Il apparaît également que la substitution d'un atome D par un atome H dans le radical hydroxyle augmente légèrement la probabilité de départ des hydrogènes méthyliques.

Les valeurs a_1 et a_4 peuvent être comparées aux valeurs correspondantes obtenues dans le cas des méthanes isotopiques CD_4 et CH_4 ([2]) :

$$\frac{\text{Probabilité pour qu'un D quitte } CD_4}{\text{Probabilité pour qu'un H quitte } CH_4} = 0{,}9.$$

Le second effet d'isotopie est du même ordre de grandeur que l'effet observé pour les atomes H du couple CH_3D—CH_4, bien que la substitution du deutérium à l'hydrogène ait lieu pour le méthanol sur un autre atome que celui qui est intéressé par la coupure.

2. *Effet d'isotopie pour l'hydrogène du groupe hydroxyle.* — De nombreux auteurs ont admis que le départ d'un seul atome d'hydrogène intéresse uniquement la liaison C—H. Or, nous avons observé dans le spectre de masse de CD_3OH un pic correspondant à l'ion CD_3O^+; l'intensité de ce pic est 5,4 % de l'intensité correspondant à l'ion principal CD_2OH^+. Bien que faible, ce mode de coupure est loin d'être négligeable. Nous avons constaté que le remplacement de l'atome H hydroxylique par un atome D est marqué par un effet isotopique important, quelle que soit d'ailleurs la substitution isotopique dans le groupement méthyle. Par contre, l'influence de la substitution isotopique dans le méthyle sur la probabilité de départ des hydrogènes hydroxyliques est faible.

3. *Effet d'isotopie pour d'autres modes de coupure.* — Dans la région du spectre correspondant aux ions de masse inférieure à 28, certains pics sont dus à la production simultanée d'ions hydrocarbonés de masse supérieure ou égale à 16, et d'ions O^+ ou $O—H(D)^+_x$. La comparaison des pics intenses auxquels contribuent les ions du type $C—H(D)_x$, permet le classement suivant des probabilités de coupure de la liaison C—O :

$$P^{(C-O)}_{CH_3OH} < P^{(C-O)}_{CH_3OD} < P^{(C-O)}_{CD_3OD} < P^{(C-O)}_{CD_3OH}.$$

Le même classement est obtenu par comparaison de la somme des intensités des ions de masse inférieure à 28 (CO), c'est-à-dire des ions dont la formation a nécessité la coupure de la liaison C—O. La substitution du

deutérium à l'hydrogène dans le groupe méthyle rend donc la liaison C—O plus fragile, et pour chaque couple CH_3OH-CH_3OD, CD_3OD-CD_3OH, la solidité de la liaison est plus grande pour la molécule monoisotopique.

Nous avons également cherché à rendre compte des intensités des pics correspondant à CO^+ (masse 28) dans les spectres des méthanols étudiés. L'extension des hypothèses précédentes aux ions obtenus par coupures multiples conduit, à partir des valeurs trouvées pour a_1, a_2, ..., b_1, b_2, ... au classement suivant :

$$P^{(CO+)}_{CD_3OD} < P^{(CO+)}_{CH_3OD} < P^{(CO+)}_{CD_3OH} < P^{(CO+)}_{CH_3OH},$$

l'écart prévu étant important pour les deux premières molécules et devenant faible ensuite. L'expérience donne le classement :

$$P^{(CO+)}_{CD_3OD} < P^{(CO+)}_{CH_3OH} < P^{(CO+)}_{CH_3OD} < P^{(CO+)}_{CD_3OH}.$$

Si les probabilités relatives aux molécules CD_3OD et CH_3OH sont sensiblement dans le rapport prévu, celles qui concernent les molécules polyisotopiques CD_3OH et CH_3OD s'écartent notablement des prévisions.

Il apparaît donc qu'il n'est pas possible de rendre compte de l'effet isotopique concernant la formation par multiples coupures d'un radical tel que CO^+ sans un raffinement du mode de calcul.

Il faut noter, par contre, que le calcul, à l'aide des coefficients a_1, ..., b_1, ... des spectres des différents méthanols isotopiques à partir du spectre de CH_3OH conduit à prévoir des intensités qui, pour les masses supérieures à la masse 28 (CO^+), ne diffèrent pas de plus de ± 2 à ± 4 % des intensités observées.

(1) M. W. EVANS, N. BAUER et J. Y. BEACH, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 701-707.
(2) D. O. SCHISSLER, S. O. THOMPSON et J. TURKEWICH, *Disc. Far. Soc.*, 10, 1951, p. 46.
(3) F. L. MOHLER, V. H. DIBELER et E. QUINN, *J. Research N. B. S.*, 61, 1958, p. 171-172.
(4) H M. ROSENSTOCK, A. L. WAHRHAFTIG et H. EYRING, *The Mass Spectra of large molecules. II. The application of absolute rate theory*, Technical Report, n° 11, 25 juin 1952, University of Utah.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Micrographie et microdiffraction électroniques de coupes minces d'uranium.* Note (*) de MM. **Adrien Saulnier** et **Paul Mirand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une technique simple permet de préparer à partir d'échantillons massifs d'uranium, des coupes suffisamment minces pour être observées directement dans le microscope électronique. Des micrographies et clichés de microdiffraction montrent que ces coupes sont constituées essentiellement de métal et ne sont recouvertes que d'une faible pellicule d'oxyde.

Le numéro atomique élevé de l'uranium et la facilité avec laquelle ce métal se recouvre d'oxyde, laissaient craindre que des coupes suffisamment minces pour être traversées par le pinceau électronique, ne soient constituées que d'oxyde. Les essais effectués par des techniques diverses s'étant

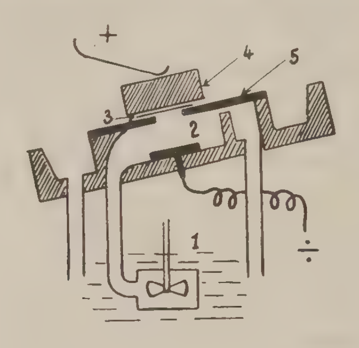
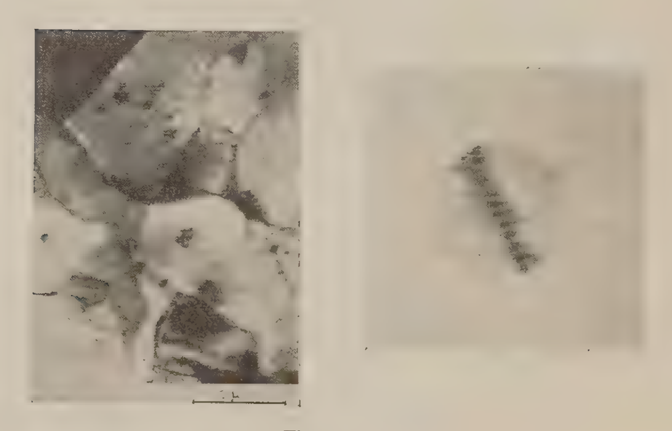


Fig. 1.

1. Bécher et pompe de circulation de l'électrolyte;
2. Cellule d'électrolyse;
3. Échantillon à amincir;
4. Contre-pièce métallique;
5. Diaphragme.



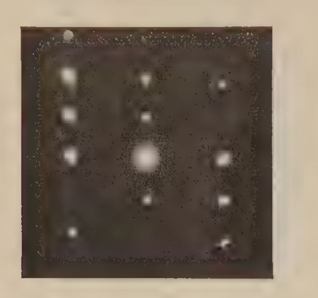
a Fig. 2. *b*

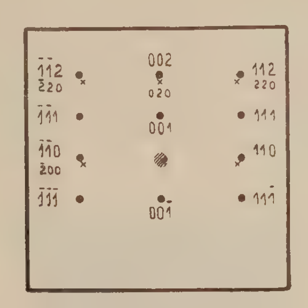
Fig. 2 *a*. — Alliage U-Mo 10 %.
Micrographie électronique d'une coupe mince (× 20 000).
Fig. 2 *b*. — Agrandissement d'un détail de la figure 2 *a* (× 80 000).

soldés par des échecs, nous avons tenté d'appliquer à un barreau d'uranium la méthode d'amincissement rapide qui a fait l'objet d'une précédente Note [1].

Des échantillons de 20 × 20 × 1,5 mm environ ont été prélevés à la scie, puis amincis à la lime douce jusqu'à 2/10e de millimètre. L'amin-

cissement a ensuite été poursuivi jusqu'à quelques centièmes de millimètre, à l'aide de papiers de polissage de finesse croissante. Finalement, les deux faces de ces échantillons ont été polies alternativement à deux reprises, pendant quelques secondes chaque fois, à l'aide d'un appareil de polissage électrolytique automatique.





a **Fig. 3.** *b*

Fig. 3 *a*. — Uranium α. Microdiffraction électronique.
Fig. 3 *b*. — Schéma du diagramme de la figure 3 *a*.
● **Uranium α Coupe ($1\bar{1}0$);**
× **UO_2, Coupe (001).**

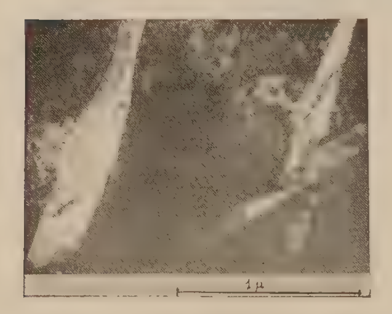


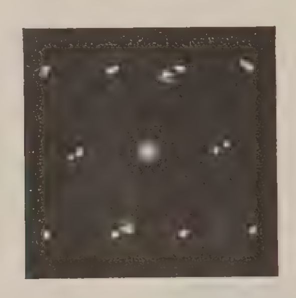
Fig. 4.
Fig. 4. — Micrographie électronique (× 40 000).

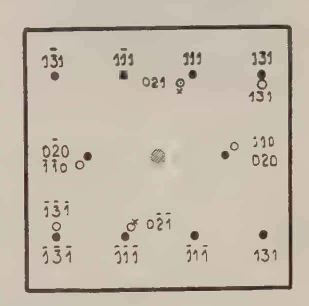
La figure 2 *a* reproduit la micrographie électronique directe d'une coupe mince prélevée dans un alliage d'uranium à 10 % de molybdène. Une partie de cette figure est agrandie sur la figure 2 *b* et représente un joint rectiligne entre deux sous-grains. Ce joint est traversé de petites stries, régulièrement espacées de 250 Å environ qui correspondent très probablement aux traces des dislocations individuelles de la paroi. D'autres coupes minces de ce même alliage présentent des inclusions qu'il est possible d'identifier par leur diagramme de diffraction électronique.

Un diagramme de microdiffraction, effectué sur une plage de 2,5 μ de diamètre, d'une coupe mince d'uranium non allié a été enregistré

(*fig.* 3 *a*) et indicé (*fig.* 3 *b*). Il s'agit d'une coupe (110) de l'uranium α. Quelques taches faibles et diffuses sont également visibles. Elles proviennent de l'oxyde UO_2 et permettent de déterminer la relation d'épitaxie (001) $UO_2 \parallel (1\bar{1}0)$ α, [100] $UO_2 \parallel [110]$ α.

Nous avons enfin prélevé des échantillons dans un barreau d'uranium filé qui présentait une texture maclée. La plage représentée en micrographie électronique directe sur la figure 4, a donné lieu au diagramme de microdiffraction de la figure 5 *a*. Les régions qui apparaissent sombres sur la figure 4 sont celles qui ont diffracté fortement le pinceau électronique. Il leur correspond donc les taches nombreuses et intenses du





a Fig. 5. *b*

Fig. 5 *a*. — Microdiffraction de la figure 4.

Fig. 5 *b*. — Schéma du diagramme de la figure 5 *a*.

● Uranium α, matrice, coupe ($10\bar{1}$);

○ Uranium α, macle, coupe ($1\bar{1}2$);

× UO_2, taches (200).

diagramme de diffraction. Cette remarque permet de déterminer la correspondance entre les deux coupes planes de l'espace réciproque présentes dans le diagramme et les zones claire et sombre de la micrographie. Les deux taches diffuses dues à la pellicule d'oxyde UO_2 sont aisément identifiables. Le diagramme peut ainsi être complètement indicé (*fig.* 5 *b*).

Ces quelques exemples montrent que la méthode d'amincissement proposée est applicable à l'étude de l'uranium et de ses alliages. Nous n'avons observé par ailleurs sur ces coupes aucune perturbation due à un écrouissage lors de l'amincissement ni à une élévation éventuelle de température en cours de préparation ou d'examen. La pellicule d'oxyde qui recouvre la coupe métallique est de faible importance et ne constitue une gêne ni pour les observations ni pour les interprétations.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) P. Mirand et A. Saulnier, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1688.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés sur l'élimination des défauts réticulaires au cours du recuit à basse température d'aluminium de zone fondue écroui.* Note de M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avions montré dans une Note précédente [1] que l'étude du recuit à — 79° C de l'aluminium de zone fondue, écroui à la température de l'azote liquide, permet de mettre en évidence deux catégories de défauts qui sont éliminés à des vitesses très différentes. Pour préciser l'influence des impuretés sur ces défauts, nous avons étudié trois échantillons d'aluminium dont la concentration en impuretés était respectivement : 80 à 100.10^{-6},

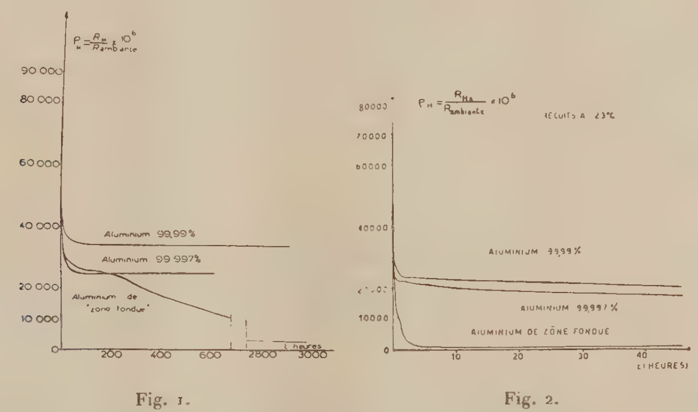


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la résistance relative d'aluminium de différentes puretés en fonction du temps de recuit à —79° C.

Fig. 2. — Variation de la résistance relative d'aluminium de différentes puretés en fonction du temps de recuit à —23° C.

30.10^{-6} pour des métaux raffinés par double électrolyse et environ 10.10^{-6} pour un métal purifié par zone fondue. Ces échantillons, écrouis par laminage de 97 % dans l'azote liquide, ont été soumis à des recuits isothermes à — 79° C, — 23° C et + 20° C. Les figures 1, 2 et 3 montrent l'évolution de la résistivité électrique mesurée à 20,4° K, au cours de ces recuits. L'ensemble de ces courbes fait apparaître, pour tous les métaux étudiés, une variation initiale rapide de la résistivité électrique, de vitesse sensiblement indépendante de la pureté. Cette restauration rapide de la résistivité est suivie d'un abaissement plus lent que la diffraction des rayons X et la micrographie réalisée à basse température permettent d'identifier à la recristallisation. Cette recristallisation se produit à — 79° C dans le cas de l'aluminium purifié par zone fondue (*fig.* 1). Par contre, le métal

de titre 99,997 % ne présente un début de germination qu'à — 23° C, et recristallise avec une vitesse notable seulement à + 20° C. A cette température, on voit apparaître quelques germes dans l'aluminium de titre 99,99 % mais l'évolution ultérieure est très lente (*fig.* 3) et n'est pas achevée après plusieurs mois de recuit.

Les impuretés contenues dans l'aluminium ont donc une influence très différente sur l'élimination des deux catégories de défauts que nous avons mis en évidence. La recristallisation est extrêmement sensible à de très

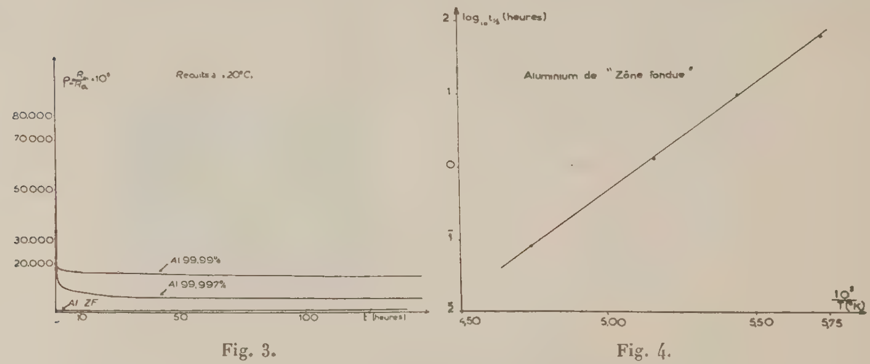


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la résistance relative d'aluminium de différentes puretés en fonction du temps de recuit à +20° C.

Fig. 4. — Variation avec la température du temps nécessaire à l'élimination de la moitié de l'excès de résistivité dû aux défauts ponctuels.

faibles teneurs en impuretés et, à cet égard l'aluminium purifié par zone fondue présente un comportement tout à fait particulier. Au contraire, l'influence des impuretés, sur les défauts dont nous montrons l'évolution rapide à basse température, paraît faible dans le domaine de concentration étudié. D'autre part, l'étude des propriétés mécaniques de l'aluminium de zone fondue, à la température de l'azote liquide, dont nous avons rassemblé les résultats dans le tableau I, montre que l'influence sur les propriétés mécaniques, des défauts s'éliminant au début du recuit est faible et que l'importante restauration de la résistivité qui leur correspond n'est pas accompagnée d'une restauration des propriétés mécaniques. Pour des aluminiums de pureté inférieure à celle du métal de zone fondue, Chossat a mis en évidence une variation des propriétés mécaniques avant la recristallisation ([2]). Dans nos expériences sur l'aluminium de zone fondue, nous n'avons pas observé de restauration des propriétés mécaniques dans un stade distinct de la recristallisation proprement dite. Ceci est sans doute à relier à la très basse température de recristallisation de l'aluminium de zone fondue.

TABLEAU I.

Propriétés mécaniques de l'aluminium de zone fondue, à la température de l'azote liquide.

État du métal.	Limite élastique (kg/mm²).	Résistance à la rupture (kg/mm²).	Allongement plastique (%).
Écroui par laminage dans l'azote liquide.....	29,4 ± 0,9	29,4 ± 0,9	0
Restauration de 75 % des défauts ponctuels (72 h à 79°C)........................	29,6 ± 1,2	29,6 ± 1,2	0
Restauration totale des défauts ponctuels (140 h à −79°C).....................	31,8 ± 0,5	31,8 ± 0,5	0
Début de germination (0,5 h à −23°C).....	24,4 ± 1,8	24,4 ± 1,8	0
Recristallisation totale (48 h à −23°C)......	3,4 ± 0,4	12,5 ± 1,9	15 ± 1,7

La variation de résistivité observée au début du recuit pourrait être attribuée à l'élimination de certains défauts ponctuels créés par l'écrouissage. Wintenberger [3] a montré que les lacunes existant dans l'aluminium après trempe s'éliminent par interaction avec les dislocations suivant une loi du type :

$$c = c_0 \exp(-A t^{0.5}).$$

L'étude de la cinétique régissant la variation initiale de résistivité dans l'aluminium écroui à la température de l'azote liquide, nous a montré qu'elle suivait parfaitement une loi de ce type. L'observation du phénomène à plusieurs températures comprises entre — 63 et — 98° C montre que la forme de la loi reste la même, seul le coefficient A varie. Nous avons porté dans la figure 4 le logarithme du temps nécessaire à l'élimination de la moitié de la résistivité due aux défauts ponctuels, en fonction de l'inverse de la température absolue. La droite ainsi obtenue donne pour l'énergie d'activation du phénomène une valeur de 13 500 ± 400 cal/at.g, soit 0,58 eV, en excellent accord avec la valeur trouvée pour l'élimination des lacunes conservées dans l'aluminium par trempe [4].

En conclusion, nous avons montré que la diminution de résistivité précédant la recristallisation, au cours des recuits à basse température d'aluminium de zone fondue écroui à la température de l'azote liquide, est due à des défauts dont l'influence sur les propriétés mécaniques est très faible, et dont l'élimination se fait, à une vitesse indépendante de la présence de petites quantités d'impuretés, avec la même loi et la même énergie d'activation que l'élimination des lacunes conservées dans l'aluminium par trempe. Par contre, la recristallisation est extrêmement sensible à de très faibles teneurs en impuretés.

(1) O. DIMITROV et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2275.

(2) H. Chossat, P. Lacombe et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 593.
(3) M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2800.
(4) M. Wintenberger, *Thèse*, Paris, 1958.

MÉTALLURGIE. — *Sur une préparation du manganèse par réaction métallothermique sous pression réduite.* Note de MM. **Étienne Bonnier** et **Régis Caboz**, présentée par M. Jean-Lucien Andrieux.

Le diagramme d'enthalpie libre du système Fe—Mn—Si à 1600° K permet de préciser les conditions d'obtention à l'état de vapeur du manganèse pur par réaction, sous pression réduite, entre le fer ou le ferro-manganèse et le silico-manganèse. Le manganèse condensé contient moins de : 0,2 % de fer, 0,1 % de silicium, 0,06 % de carbone, et dans certaines conditions moins de : 0,007 % de fer, 0,005 % de silicium.

Dans une précédente Note (1), l'un de nous a indiqué le tracé des courbes d'isoactivité des composants du système ternaire Fe-Mn-Si à 1600° K. La connaissance du diagramme de phases (2), (3), des courbes d'isoactivité et des tensions de vapeur des éléments (4), (5), (6), a permis de déterminer les conditions de distillation du manganèse à partir d'alliages de fer, manganèse et silicium. Il a paru préférable de procéder par ébullition plutôt que par transfert moléculaire, bien que les rapports de volatilité soient, dans ce dernier cas, plus favorables, mais il se forme une croûte riche en produits peu volatils qui limite la vitesse d'évaporation. Le domaine de composition du liquide homogène à 1600° K est représenté sur la figure 1 par la surface Mn ABCD.

Les courbes de distillation d'alliages liquides de compositions L, M, N, O, P, peuvent être aisément tracées si l'on compare (*fig.* 2) les courbes de pression de vapeur de Mn, Fe, Si en équilibre à 1600° K avec les liquides ternaires dont les compositions sont représentées par les sections Mn LL′, ..., Mn PP′ de la figure 1. Exception faite pour la section Mn PP′, on remarque que les tensions de vapeur de Fe et de Si sont voisines et très faibles par rapport à celle de Mn.

Si l'on choisit de maintenir une pression totale comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mm Hg, Mn sera volatilisé et le rapport Fe/Si dans la phase résiduelle ne subira que de faibles variations : les courbes de distillation seront sensiblement des droites passant par le sommet Mn et le point figuratif du mélange initial.

Les compositions ultimes des phases résiduelles sont donc conditionnées par la pression totale et le taux d'impureté Fe et Si dans le métal vaporisé et déterminent elles-mêmes le taux d'extraction réalisé.

On peut imaginer divers modes de réalisation pratique :

— La distillation de ferro-manganèse (L) ne peut conduire à un taux

d'extraction voisin de 100 % que si la masse métallique résiduelle présente, lors de sa solidification (L′), une surface très grande par rapport à son volume.

— La distillation de silico-manganèse (R) ne peut s'effectuer qu'avec

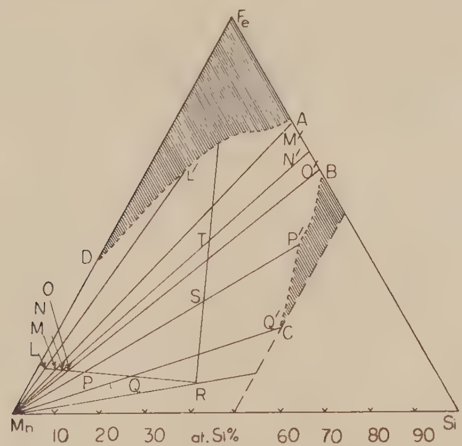


Fig. 1. — Étendue du domaine liquide Mn ABCD et trajectoires d'évolution d'alliages Fe-Mn-Si à 1600° K lors de la distillation de Mn sous 10^{-3} mm Hg.

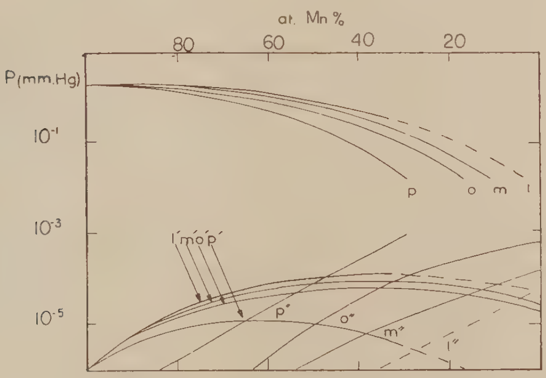


Fig. 2. — Courbes de tensions de vapeur du manganèse (l, m, o, p), du fer (l', m', o', p') et du silicium (l'', m'', o'', p'') au-dessus des liquides ternaires Mn LL′, Mn MM′, Mn OO′, Mn PP′ à 1600° K (en pointillé les courbes relatives au liquide sous refroidi).

un faible taux d'extraction, d'une part en raison de la solidification de l'alliage (P′), d'autre part, et principalement, du fait que la tension de vapeur du silicium croît très vite alors que décroît celle du manganèse.

— Par contre, pour une composition initiale comprise dans le triangle Mn AB, un taux d'extraction théorique très proche de 100 % peut être atteint sans entraînement de quantités notables de fer et de silicium. On y parvient

pratiquement, soit par un mélange de ferro et silico-manganèse, soit en ajoutant du fer au silico-manganèse.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats expérimentaux obtenus en traitant à 1600° K sous 10^{-3} mm Hg pendant 30 mn les produits de composition suivante :

Ferro-manganèse affiné : Mn, 87,50; Fe, 10,5; Si, 1,0; C, 1,0 (point L);

Silico-manganèse : Mn, 70,18; Fe, 6,0; Si, 23,28; C, 0,54 (point R).

Fer : Fe, 99,9; C, 0,1 (point Fe).

	Composition de charge (g %).			Condensat (impuretés g %).			Taux d'extraction	
Essais.	Fe/Mn.	Fe.	Si/Mn.	Fe.	Si.	C.	expéri-mental.	théorique.
L.......	100	–	–	0,60	0,02	0,066	84	92
M.......	94	–	6	0,21	0,05	0,090	92	100
N.......	90	–	10	0,11	0,08	0,054	87	100
O.......	86	–	14	0,075	0,07	0,060	84	100
P.......	78	–	22	0,22	0,07	0,050	70	95
Q.......	57,5	–	42,5	0,10	0,22	0,040	55	82
R.......	–	–	100	–	–	–	Néant	–
S.......	–	43,3	56,7	0,084	0,07	0,056	50	78
T... ...	–	75,5	24,5	0,075	0,07	0,045	74,5	100

Les essais N, O et T, dont les points représentatifs des charges initiales sont situés dans le triangle Mn AB, donnent, comme le calcul théorique le laissait prévoir, le métal le plus pur avec les taux d'extraction les plus élevés. L'écart existant entre les taux d'extraction expérimentaux et théoriques provient de ce qu'il n'a pas été tenu compte dans l'évaluation de ces derniers de l'influence du carbone sur l'activité du manganèse; ce problème fait l'objet d'une étude en cours.

Dans les conditions prescrites, le métal condensé contient donc toujours plus de 99,7 % de manganèse, mais sa pureté peut être encore améliorée en abaissant le taux d'extraction : en rejetant la partie externe du condensat obtenu dans l'essai N on a trouvé les teneurs en impuretés suivantes : Fe $<$ 0,007 %, Si $<$ 0,005 %.

(1) E. Bonnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2617.

(2) R. Vogel et H. Bedarff, *Archiv. Eisenhütt.*, 10, 1947, (12), p. 581-586.

(3) E. Jänecke et R. Vogel, *Archiv. Eisenhütt.*, 11, 1938, (8), p. 409-412.

(4) J. N. Edwards, H. L. Johnston et W. E. Ditmars, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4729.

(5) K. K. Kelley, *Bull. U. S. Bur. Mines*, n° 383, 1935.

(6) A. Eucken, *Metallwirtsch.*, 15, 1936, p. 63.

RADIOCHIMIE. — *Étude cinétique de l'oxydation radiochimique du cyclohexène en phase liquide.* Note de Mlle **Monique Brun** et M. **Roger Montarnal**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation radiochimique du cyclohexène en phase liquide procède par une réaction en chaîne classique aux caractéristiques assez faciles à déterminer, en raison de l'indépendance entre l'étape d'initiation et les étapes ultérieures. On a vérifié la loi en $I^{1/2}$, mesuré l'énergie d'activation de la propagation, calculé certaines caractéristiques de la chaîne et déterminé l'influence de solvants très radiosensibles (sensibilisateurs).

Conditions expérimentales. — Nous avons utilisé un appareil à rayons X Sécurix, 200 kV; la dose maximum (à 12 mA) était de 1950 r/mn et variait linéairement avec l'intensité. La dosimétrie a été faite par le sulfate ferreux (G = 15,6). Un dispositif analogue à celui de Bateman [2] permettait la mesure de la quantité d'oxygène absorbé et celle de la concentration en peroxydes par un dosage iodométrique [3]. Une pompe à mercure faisait circuler l'oxygène en circuit fermé, à travers le liquide et réalisait la saturation du liquide en oxygène.

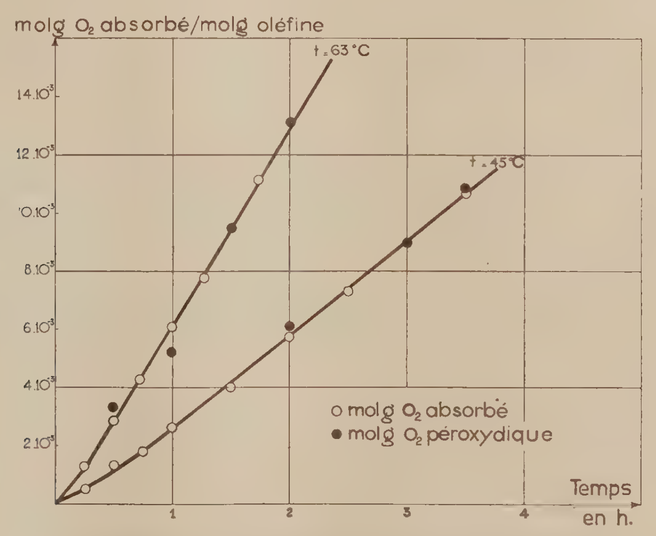


FIG. 1. ABSORPTION D'OXYGENE ET FORMATION DE PEROXYDE.

Résultats. — Une première expérimentation a montré que dans le domaine choisi, tout l'oxygène se retrouve sous forme de peroxyde (*fig.* 1). Nous l'avons d'ailleurs toujours vérifié en fin d'expérience. Ceci élimine toute possibilité d'initiation par décomposition du peroxyde, contrairement au cas des réactions thermiques ou photochimiques.

Influence de l'intensité du rayonnement sur la vitesse (*fig.* 2). — A 28 et 49°, on observe une variation linéaire en $I^{1/2}$ caractéristique d'une réaction en chaîne longue à terminaison par recombinaison biradicalaire. On se trouve en présence du mécanisme classique de chaîne d'oxydation étudié par Bolland ([1]), ([2]).

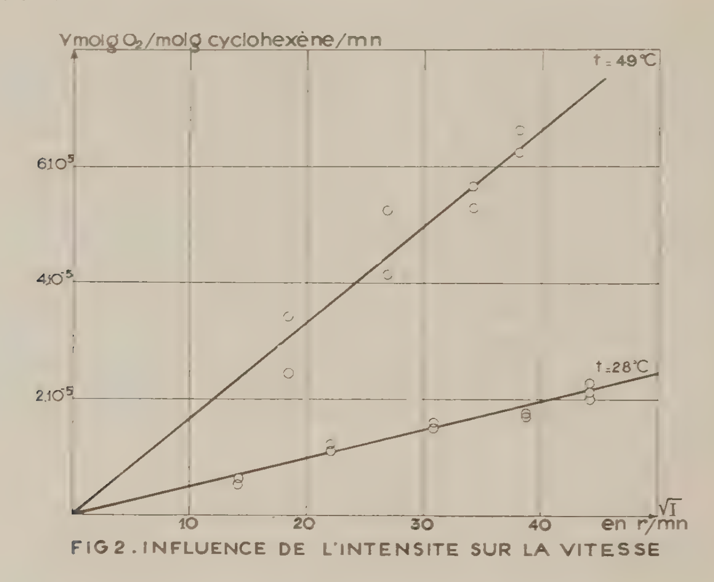


FIG 2. INFLUENCE DE L'INTENSITE SUR LA VITESSE

Influence de la température. — L'influence de la température sur la vitesse doit permettre de trouver l'énergie d'activation (E_p) de la réaction de propagation puisque $E_R \simeq 0$ et que G_r ne varie pas avec la température. On trouve (*fig.* 3) la valeur de 8100 cal. Cette valeur est identique à celle déterminée photochimiquement; celle-ci s'obtient en passant par l'intermédiaire de la grandeur VL (vitesse × longueur de chaîne) indépendante de l'initiation ([2]). On peut calculer les caractéristiques de la chaîne pour $I = 1950$ r/mn, soit 10^{17} eV/g/mn.

1° à 28° C. $V = 2,33 \cdot 10^{-5}$ mol-g O_2/mol-g cyclohexène/mn d'où $G = 170$. La longueur de chaîne est calculable à partir de la valeur du produit $V \times L$, connu par ailleurs ([2]). $VL = 3,23 \cdot 10^{-4}$ mol-g/l/s, d'où $L = 86$ et G radicalaire $= 2$;

2° à 63° C. $V = 9,8 \cdot 10^{-5}$ mol-g O_2/mol-g cyclohexène/mn, $G = 625$.

$$L = 430, \qquad G_r = 1,5.$$

Nous trouvons des valeurs sensiblement égales pour le rendement radicalaire, ce qui est en accord avec l'insensibilité à la température de l'initiation radiochimique. Par ailleurs, on retrouve le même ordre de grandeur pour G, en mesurant la période d'inhibition avec l'hydroquinone. Le calcul de V, en

prenant $G_r = 2$ et en utilisant les valeurs absolues de k_p et k_R déterminées par Bateman ([4]) donne V = 1,7 à 28° (valeur expérimentale 2,33).

Influence des sensibilisateurs CCl_4. — En opérant dans un solvant, la vitesse d'initiation ne reste constante que si la radiosensibilité du solvant est identique à celle du cyclohexène. Un solvant plus radiosensible doit permettre d'accélérer l'initiation et donc la vitesse globale ; cet effet a d'ailleurs déjà été observé pour des polymérisations sous radiation ([5]). Il était intéressant de l'étudier dans le cas actuel où la longueur de chaîne est suffisante pour appliquer la formule utilisée par Medvedev ([6]) qui donne le rapport des vitesses

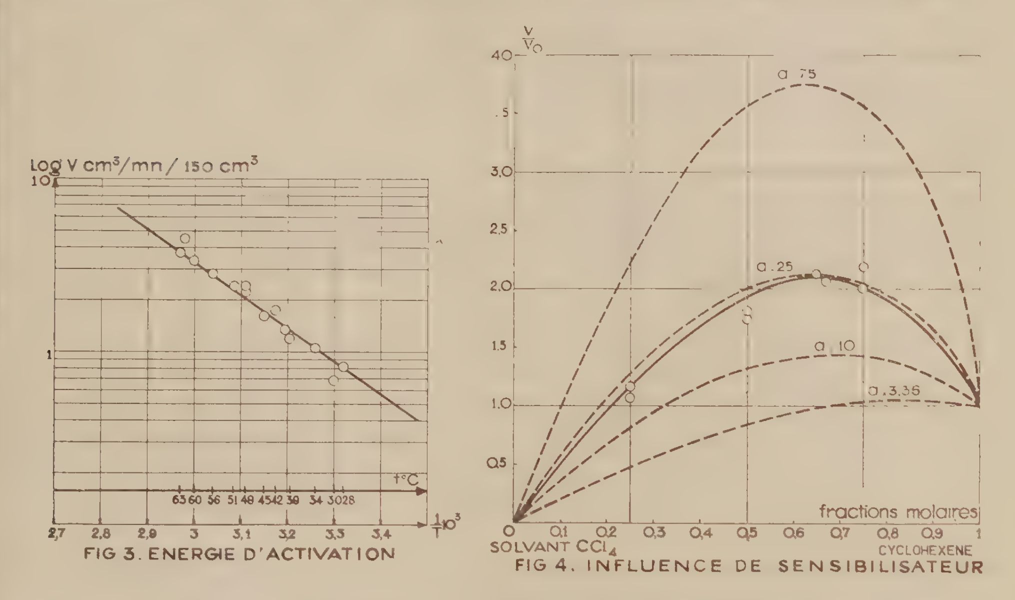


FIG 3. ENERGIE D'ACTIVATION

FIG 4. INFLUENCE DE SENSIBILISATEUR

avec et sans solvant, en fonction du rapport des radiosensibilités a (en l'absence de transfert d'énergie entre solvant et soluté)

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{1}{A + B\dfrac{VB}{VA}}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\varepsilon_B W_B B}{\varepsilon_A W_A A}\right)^{\frac{1}{2}} A^{\frac{3}{2}}, \qquad a = \frac{\varepsilon_B W_B}{\varepsilon_A W_A}.$$

L'oxydation propre du solvant s'effectue avec une constante de vitesse de l'ordre de 1/12e de celle du cyclohexène et son influence est assez facile à éliminer. Nous avons porté sur la figure 4 les courbes théoriques déduites de cette formule, pour différentes valeurs de a. Notre courbe expérimentale coïncide assez bien avec la courbe théorique pour une valeur de $a = 25$. Les radiosensibilités trouvées dans la littérature donnent pour a, des valeurs comprises entre 30 et 40 ([5]), ([6]).

Une réaction d'addition de CCl_4 sur la double liaison a lieu parallè-

lement ([5]), mais elle n'entre en compétition avec l'oxydation que par l'intermédiaire de l'épuisement en réactifs (taux de transformation de 10 % au bout de 18 heures de réaction à 80°) ([7]), effet qui est insensible pour nos conditions opératoires.

([1]) J. L. Bolland et P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 1947, p. 201.
([2]) L. Bateman et G. Gee, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 195, 1948, p. 376.
([3]) C. Wagner et R. Smith, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 976.
([4]) L. Bateman et G. Gee, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 195, 1948, p. 391.
([5]) S. J. Medvedev, *Chim. Phys.*, 52, 1956, p. 677.
([6]) L. Bouby et A. Chapiro, *Conférence Internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique*, VII, 1955, p. 612.
([7]) Israelashvili et Shabatay, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3261.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Distribution des charges et allongement des liaisons suivant l'ion métal activateur dans le complexe enzyme-métal-substrat.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note ([1]) j'ai fait l'étude de Mg^{++}, qui dans des complexes électrostatiques, et de Mn^{++}, qui dans des complexes covalents, perturbent les charges des atomes de la liaison peptidique et en changent la polarité facilitant ainsi l'hydrolyse de cette liaison. Dans cette Note j'étudie les ions des métaux du premier groupe de transition contenant plus de 5 électrons $3d$ et différemment actifs dans la catalyse enzymatique de la protéolyse.

Co^{++}. — Moment magnétique : 4,4 à 5,2 magnétons de Bohr. Électronégativité : 1,65. Électroaffinité : 0,3. Potentiel d'ionisation : $É_{12} = 25,11$ eV.

1° *Complexe sp^3d^2 ou dsp^2.* — Dans les deux cas il n'y a sur le cycle Co^{II}—N—C—O— que les quatre électrons mobiles de la liaison peptidique.

Charges :

Sur Co^{II} :	0,480193388;		
» N :	1,59493254	au lieu de 2, donc	N positif;
» C :	0,02316597	» 1, »	C très fortement positif;
» O :	1,981009536	» 1, »	O très fortement négatif.

La somme des charges est de 4,0793, donc la totalité des charges dues aux électrons mobiles se trouve sur les atomes.

Longueurs des liaisons : $R_{CN} = 1,48$ Å au lieu de 1,32 Å dans la molécule de protéine. Elle est devenue sensiblement une liaison simple, on ne peut donc considérer la liaison peptidique comme rompue.

$R_{CO} = 1,374$ Å au lieu de 1,24 Å, elle reste plus courte qu'une liaison simple CO.

2° *Complexe* d^2sp^3. — La formation de ce complexe implique la promotion du septième électron $3d$ sur une orbitale libre du système des électrons délocalisés. Il y a alors 5 électrons mobiles.

Charges :

Sur Co^{II}	:	0,480808474;	
» N	:	1,734086569	positif;
» C	:	1,07366262	sensiblement neutre;
» O	:	1,982757264	négatif.

La charge de l'électron promu est presque entièrement sur C

Longueurs des liaisons : R_{CN} = 1,651 Å beaucoup plus longue qu'une liaison CN simple (1,47 Å). La liaison peptidique peut donc être considérée comme rompue. R_{CO} = 1,41 Å soit à peu près la longueur d'une liaison CO simple (1,43).

Ni^{++}. — Moment magnétique : 2,9 à 3,4 magnétons de Bohr. Électronégativité : 1,65. Électroaffinité : 0,22. Potentiel d'ionisation : E_{12} = 25,8 eV.

Par ces caractéristiques, il semble très voisin de Co^{++}, mais il en diffère par la formation de ses complexes covalents par orbites internes. Ni^{++} possède huit électrons $3d$ et ne peut libérer qu'une case pour la formation d'un complexe dsp^2.

1° Complexe dsp^2. — Considérons ce complexe dsp^2 avec les quatre électrons délocalisés de la liaison peptidique.

Charges :

Sur Ni^{II}	:	1,6813468,	très forte charge, contrairement à Mn^{II} et Co^{II};
» N	:	1,1033398,	au lieu de 2, N fortement positif;
» C	:	0,000133,	charge négligeable, donc très fortement positif;
» O	:	0,4276447,	positif.

Une grande partie des charges dues aux électrons mobiles se porte sur l'ion métallique. De plus, la somme des charges sur les atomes est de 3,2134643 au lieu de 4, donc une part assez importante des charges est délocalisée sur le cycle Ni—N—C—O, le rendant très stable.

Longueurs des liaisons : R_{CN} = 1,472 Å, donc sensiblement une liaison simple, R_{CO} = 1,422, qui représente aussi une liaison simple.

2° Complexe d^2sp^3. — Cependant, on peut envisager que dans certains cas, une paire d'électrons $3d$ soit promue sur une orbitale libre du système des électrons délocalisés pour la formation d'un complexe d^2sp^3. Calculons les charges et les longueurs des liaisons dans ce système à six électrons mobiles

Charges :

Sur Ni^{II}	:	1,7001126,	sans changement notable;
» N	:	1,36900592,	toujours positif;
» C	:	1,688744829,	très fortement négatif;
» O	:	0,58103398,	toujours positif.

La charge sur Ni^{II} ne varie pas puisque les deux électrons promus sont délo-

calisés sur le cycle et plus particulièrement sur C. Si l'hydrolyse est possible, OH^- sera lié selon C—O—OH.

Longueurs des liaisons : $R_{CN} = 1,696$ Å, les atomes N et C sont suffisamment éloignés pour que la liaison CN soit considérée comme rompue.

$R_{CO} = 1,275$ Å, presque une double liaison (1,24 Å).

La liaison peptidique peut donc être rompue par Ni^{II} dans un complexe octaédrique.

Zn^{II}. — Moment magnétique nul. Électronégativité : 1,3. Électro-affinité : 0,75. Potentiel d'ionisation $E_{12} = 27,2$ eV.

Zn^{++} a une couche M complète et ne paraît donc pas pouvoir donner de complexe d^2sp^3. En considérant un complexe sp^3d^2 avec quatre électrons mobiles sur le cycle Zn—N—C—O, on a

Charges :

Sur Zn^{II} :	1,405346732;		
» N :	0,100779304	au lieu de 2,	très fortement positif;
» C :	0,175183596	» 1,	positif;
» O :	1,85099597	» 1,	fortement négatif.

La paire d'électrons de N est presque entièrement délocalisée sur l'ion métallique et O a pris une partie de la charge de C.

Longueurs des liaisons : $R_{CN} = 1,503$ Å un peu plus longue qu'une liaison simple CN (1,47). $R_{CO} = 1,296$ Å beaucoup plus courte qu'une liaison simple CO.

Étant donnée la répartition des charges, N et C positifs tous les deux se repoussent. L'hydrolyse est possible, C fortement positif pouvant se lier à OH^-.

Discussion. — La formation du complexe enzyme-métal-substrat est liée à la structure électronique de l'ion métallique.

La distribution des charges à l'intérieur du complexe formé est réglée par le potentiel d'ionisation de l'ion métallique par rapport aux potentiels d'ionisation des atomes N, C et O de la liaison peptidique.

En considérant les potentiels d'ionisation $E_{12}/2$ de l'ion métallique, E_C de C E_N de NH et E_O de O, on a trois catégories de mécanismes :

1° $E_{12}/2 < E_C < E_N$ et E_O. — Le système des électrons mobiles est très peu perturbé. Seuls les atomes de liaison N et O avec l'ion métallique ont leur polarité changée. N devient légèrement négatif et O positif. L'hydrolyse est possible, on a C—O—OH. La vitesse de réaction est rapide car les liaisons métal-substrat sont faibles. (Exemple : Mg^{++}).

2° $E_C < E_{12}/2 < E_N$ et E_O. — L'électron sur C n'est plus retenu par le potentiel E_C trop faible et les charges se répartissent principalement sur les atomes N et O qui ont les plus grands potentiels d'ionisation. (L'hydrolyse est possible et C devenu fortement positif se lie à OH^- selon C$\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ (Exemple Mn^{++} et Co^{++}).

3° $E_C < E_N$ et $E_0 \leq E_{12}/2$. — Le système des électrons mobiles est très fortement perturbé. Selon le potentiel E_{12} de l'ion métallique une plus ou moins grande partie des charges se porte sur l'ion métallique, l'autre partie est délocalisée sur les liaisons du cycle les rendant assez stables.

Les ions métalliques du premier groupe de transition qui ont un potentiel d'ionisation élevé sont ceux :

(*a*. ayant plus de 7 électrons 3 *d* et moins de 10. Ils donnent des complexes carrés dsp^2 peu propices pour permettre la catalyse de la rupture de la liaison peptidique (Exemple : Ni^{++}, Cu^{++};

b. ayant une couche M complète et donnant des complexes covalents $sp^3 d^2$. C'est le cas de Zn^{++}, une partie de la charge de N passe sur l'ion métallique mais O retient une partie des charges. Le complexe est moins stable et l'hydrolyse possible selon le même mécanisme que pour Mn^{++}.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 116 et 247, 1958, p. 932 et 2134.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une modification structurale du borure de fer* FeB. Note rectificative (*) de M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la Note parue récemment (1) sous le même titre, il y a lieu d'apporter la rectification suivante : aux 31e et 32e lignes, de la page 1466 il faut lire « Le passage α — β est irréversible du fait que la forme β est dans un état d'énergie moindre ».

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1464.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de vanadosulfamates en solutions aqueuses.* Note (*) de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude spectrophotométrique ainsi que l'étude de la variation du pH des mélanges de solutions aqueuses du métavanadate d'ammonium et de l'acide sulfamique montrent la formation d'un ion vanadosulfamate dont la constante de dissociation K est égale à $K_{18} = 7,5 . 10^{-6}$.

Dans un travail antérieur (1) j'ai étudié la formation en solutions aqueuses des ions tungstosulfamates et molybdosulfamates. Ce travail se rapporte à l'étude de la formation des ions vanadosulfamates en solutions aqueuses. L'étude a été faite d'après la méthode spectrophotométrique des variations continues (2). Les spectres d'absorption ultraviolets des solutions aqueuses du

métavanadate d'ammonium montrent que ses solutions de concentration inférieure à 10^{-2} M ne présentent aucune absorption pour les longueurs d'onde plus grandes que 2 400 Å, région à laquelle les solutions aqueuses de l'acide sulfamique de même concentration sont également transparentes. Par conséquent on peut appliquer la méthode spectrophotométrique mentionnée ci-dessus dans cette région pour l'étude des mélanges des solutions aqueuses du métavanadate d'ammonium et de l'acide sulfamique. L'étude de ces mélanges provenant de solutions équimoléculaires montre qu'il ne se forme qu'un seul ion entre le sulfamate et le métavanadate.

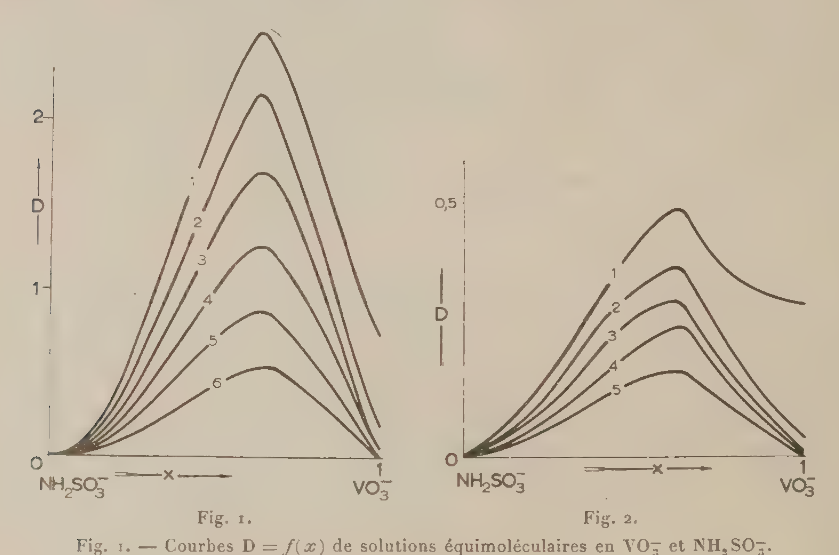


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en VO_3^- et $NH_2SO_3^-$. Concentration des solutions 5.10^{-3} M.

Fig. 2. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en VO_3^- et $NH_2SO_3^-$. Concentration des solutions 10^{-3} M.

En effet les courbes expérimentales $D = f(x)$ (D, densité optique; x, composition du mélange) correspondant à différentes concentrations comprises entre 10^{-2} M et 10^{-4} M et à plusieurs longueurs d'onde ne montrent qu'un seul maximum dont la valeur est égale dans tous les cas à $X_M = 0,66$ (X étant la composition du mélange en métavanadate). Il résulte de cette valeur de X_M que le rapport moléculaire entre VO_3^- et $NH_2SO_3^-$ dans la réaction d'équilibre est 2 mol de VO_3^- pour 1 mol de $NH_2SO_3^-$. Nous pouvons donc admettre la formation du vanadosulfamate $(V_2O_5 . NH_2SO_3)^-$ d'après la réaction

$$2\,VO_3^- + NH_2SO_3^- + H^+ \rightarrow (V_2O_5 . NH_2SO_3)^- + OH^-.$$

Les mêmes résultats ont été obtenus par l'étude de la variation du pH en fonction de la composition du mélange vanadate-sulfamate.

Les figures 1 et 2 représentent deux séries de courbes $D = f(x)$ provenant

de solutions équimoléculaires en VO_3^- et $NH_2SO_3^-$ de concentrations 5.10^{-3} M et 10^{-3} M respectivement. Les courbes 1 à 6 de la figure 1 correspondent aux longueurs d'onde 3 600, 3 800, 4 000, 4 200, 4 400 et 4 600 Å, tandis que les courbes 1 à 5 de la figure 2 aux longueurs d'onde 3 400, 3 700, 3 900, 4 100 et 4 300 Å. La figure 3 représente les courbes $D = f(x)$ du VO_3^- et du $NH_2SO_3^-$ de concentrations 5.10^{-3} M et 10^{-3} M (courbes 1, 1' et 2, 2') et de leurs mélanges de composition X_M (courbes 3, 3'). Dans tous les cas l'épaisseur du liquide traversé était 1 cm.

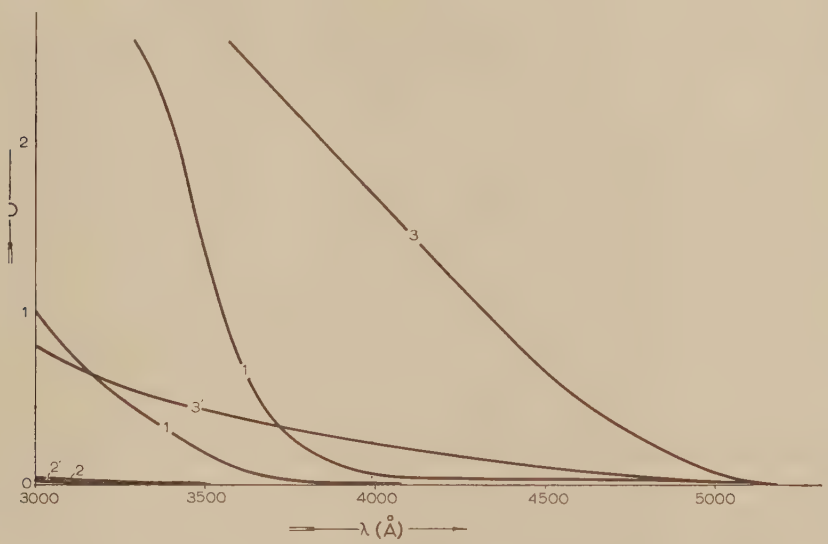


Fig. 3. — Courbes $D = f(x)$ des solutions de VO_3^-, $NH_2SO_3^-$ et $(V_2O_5NH_2SO_3)^-$. Concentration des solutions 5.10^{-3} M (1, 2, 3) et 10^{-3} M (1', 2', 3').

La contante de dissociation de l'ion formé

$$K = \frac{(VO_3^-)^2(NH_2SO_3^-)}{(V_2O_5.NH_2SO_3^-)}$$

a été calculée par la même méthode spectrophotométrique d'après les relations suivantes ([3]).

$$Z = \Gamma\frac{(x+x')^2-(x+x'+xx')}{3(x+x')-4} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{[\Gamma(1-x)-Z][\Gamma x - 2Z]^2}{Z},$$

Z étant la concentration du vanadosulfamate formé et x, x' la composition en métavanadate des deux mélanges de même densité optique et provenant de solutions de VO_3^- et $NH_2SO_3^-$ équimoculaires de concentration Γ. La valeur de la constante a été trouvée égale à $K_{18} = 7{,}5.10^{-6}$. Les mêmes résultats ont été obtenus en utilisant des solutions de VO_3^- et de $NH_2SO_3^-$ dans 1 M NaCl (force ionique constante).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) P. Sakellaridis, *Chimica Chronica*, 23 A, 1958, p. 263.

(2) P. Job, *Ann. Chim.*, 9-10, 1928, p. 113.

(3) P. Sakellaridis, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 282.

(*Université d'Athènes, Laboratoire de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction de l'azote sur le lithium à température ordinaire et le rôle de la vapeur d'eau dans cette réaction.* Note de MM. **Jean Besson** et **Werner Müller**, présentée par M. Louis Hackspill.

La couche noire qui se forme à l'air sur le lithium n'est pas du nitrure mais de l'hydroxyde provenant de l'humidité atmosphérique. A température ordinaire, l'azote sec est sans action. La fixation d'azote se produit si le métal est, ou a été, en contact un temps suffisant avec de la vapeur d'eau, même après une seconde fusion sous vide. Elle est retardée ou arrêtée par une couche trop épaisse d'hydroxyde.

L'action de l'azote sur le lithium, conduisant au nitrure Li_3N, est connue depuis longtemps. Elle est lente à température ordinaire et s'arrête peut-être complètement après formation d'une couche superficielle continue de nitrure [Deslandres (1)]. Mais Dafert et Miklauz (2) signalent qu'elle peut être totale et Frankenburger (3), étudiant sa cinétique de — 50 à — 50, y décèle un processus de germination. A l'air, les résultats sont encore plus discordants. D'après Troost (4), l'air sec est sans action à température ordinaire, mais Epstein et Howland (5) observent la formation d'une couche noire non identifiée. Dans l'air humide, Dafert et Miklauz (2) obtiennent de l'hydroxyde, Yamaguchi (6) de l'hydroxyde mêlé d'oxyde et Guntz (7) du nitrure, mais Waber (8) admet que l'humidité empêche la formation de ce dernier.

Quoi qu'il en soit, on semble avoir toujours admis sans discussion que la couche noire qui se forme presque instantanément à l'air sur une surface fraîche de lithium est constituée par du nitrure, dont on pensait qu'il était le seul produit noir susceptible de se former dans ces conditions. Les expériences suivantes montrent qu'il n'en est rien :

1° Suivant la technique de Dankow et Tschurajew (9), déjà utilisée par nous (10), on soumet des couches minces de lithium déposées par évaporation sur une lamelle de mica à l'action d'azote ou d'air à température ordinaire. Les résultats sont les suivants quelle que soit la pression :

Air sec	Pas de courbure ou courbure convexe insignifiante de la lame	La surface reste brillante
Air ordinaire (humide)	Forte courbure convexe de la lame	La surface noircit immédiatement
Azote sec	Pas de courbure de la lame	La surface reste brillante
Azote humide	Forte courbure convexe de la lame	La surface noircit immédiatement
Vapeur d'eau	Très forte courbure convexe de la lame	La surface noircit immédiatement

La courbure convexe prouvant l'existence d'une compression interne dans la couche noire, seul l'hydroxyde LiOH mais non l'oxyde ni le nitrure, peut constituer cette couche (rapport des volumes équivalents 1,26, contre 0,58 pour l'oxyde et 0,70 pour le nitrure). Sa formation préférentielle s'explique sans doute par le fait que les distances Li-Li dans les plans (001) de l'hydroxyde et (001) du métal diffèrent à peine, ce qui doit correspondre à une énergie d'activation très faible de la réaction.

2° On soumet pendant un temps variable à l'action de la vapeur d'eau des échantillons de lithium propres, puis, après évacuation de la vapeur d'eau, on introduit l'azote et l'on en suit l'absorption en fonction du temps à température ordinaire :

Durée de l'action de la vapeur d'eau.	Aspect de la couche formée.	Caractéristiques de la réaction avec l'azote.
Aucune	Surface brillante.	Encore pas de réaction après 8 jours
Moins de 5 s	Noire	Encore pas de réaction après 3 jours
2 mn	Gris-noire	La réaction commence après 3 h. Elle est complète en 3 jours
4 h 20 mn	Blanche, avec efflorescences de LiOH, H_2O	La réaction ne devient observable qu'après 18 h
4 jours	Blanche, avec efflorescences de LiOH, H_2O (épaisseur 0,5 mm)	Encore pas de réaction après 2 jours

Il apparaît ainsi nettement que, si l'azote sec est sans action sur le lithium à température ordinaire, la présence d'une couche d'hydroxyde suffisante, mais pas trop épaisse, est susceptible de provoquer la formation de nitrure.

3° Du lithium ayant été en contact avec de la vapeur d'eau est refondu sous vide, l'hydroxyde se transformant alors en oxyde par action sur le métal ([11]), puis soumis à l'action de l'azote à température ordinaire, en même temps qu'un échantillon absolument propre. Ce dernier reste inattaqué, tandis que le premier se transforme assez rapidement en nitrure. L'effet catalytique de l'hydroxyde se manifeste donc même après une seconde fusion.

Ainsi s'expliquent les contradictions relevées plus haut. Les expériences ayant conduit à une fixation d'azote dès la température ordinaire ont été effectuées avec un gaz non totalement desséché (Epstein et Howland, Guntz) ou avec un métal non débarrassé de la couche noire (d'hydroxyde) formée à l'air (Dafert et Miklauz, Frankenburger). L'effet catalytique de la vapeur d'eau signalé par Guntz est donc réel, mais il faut que la couche d'hydroxyde formé soit comprise entre certaines limites, ce qui rend compte des observations de Waber et de Dafert et Miklauz.

Nous avons tenté de mettre ce rôle catalytique en relation avec les distances interatomiques dans le métal, l'hydroxyde et le nitrure, mais

sans résultat certain. Le plus simple est d'admettre, jusqu'à nouvel avis, qu'il s'agit d'un effet mécanique, la réaction de la vapeur d'eau ou de l'hydroxyde primaire sur le lithium produisant un dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire des déformations à la surface du métal communiquant avec l'atmosphère par des pores et susceptibles de jouer le rôle de germes de formation pour le nitrure suivant le processus décrit par Frankenburger.

(1) H. Deslandres, *Comptes rendus*, 121, 1895, p. 886.
(2) F. W. Dafert et R. Miklauz, *Monatsh.*, 31, 1910, p. 797.
(3) W. Frankenburger, *Z. Elektrochem.*, 32, 1926, p. 481.
(4) L. Troost, *Ann. Chim. Phys.*, [3], 51, 1857, p. 103.
(5) L. F. Epstein et W. H. Howland, *Science*, 114, 1951, p. 443; *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1957, p. 1931.
(6) F. W. Dafert et R. Miklauz, *Monatsh.*, 31, 1910, p. 988.
(7) S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 18, 1943, p. 57.
(8) A. Guntz, *Comptes rendus*, 121, 1895, p. 946.
(9) J. T. Waber, *Metal progress*, 62, 1952, p. 76.
(10) P. D. Dankow et P. V. Tschurajew, *Doklad. Akad. Nauk.*, 73, 1950, p. 1221.
(11) J. Besson et W. Müller, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1869.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes binaires formés par le chlorure de nitrosyle et les tétrachlorures de carbone et de germanium.* Note de M. **Claude Devin**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'analyse thermique des mélanges de chlorure de nitrosyle et de tétrachlorure de germanium met en évidence l'existence du composé $GeCl_4$, 2 NOCl, stable à température inférieure à — 62°,3 et subissant une transformation allotropique à — 65°,9. A titre de comparaison, l'étude du système chlorure de nitrosyle-tétrachlorure de carbone a été faite. L'existence de deux variétés allotropiques de chlorure de nitrosyle est prouvée.

Une Note précédente a été consacrée à l'étude par analyse thermique des mélanges de tétrachlorure de silicium et de chlorure de nitrosyle (1). La technique décrite est appliquée ici aux systèmes binaires formés d'une part par le chlorure de nitrosyle, d'autre part par le tétrachlorure de carbone ou par le tétrachlorure de germanium.

1. *Système* NOCl-CCl_4. — La courbe de refroidissement du tétrachlorure de carbone pur comporte deux paliers : le premier à — 22°,9, correspond à la cristallisation, le second, à — 47°,7, à la transformation allotropique $CCl_4\alpha \rightleftharpoons CCl_4\beta$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles indiquées généralement (2). Le chlorure de nitrosyle cristallise à — 61°,5.

Les résultats obtenus ont été reportés sur le diagramme I (*fig.* 1); en abscisses figurent les pourcentages en tétrachlorure de carbone, en ordonnées, les températures.

Le palier eutectique DD′, à — 70°, 2, est observable sur toute l'étendue du diagramme. La composition du mélange eutectique E est de 49 % en CCl_4. La signification du palier C_1T_1 (— 64°, 1) sera donnée ultérieurement.

2. *Système* NO Cl — $GeCl_4$. — La température de cristallisation du tétrachlorure de germanium pur a été trouvée égale à — 49°, 8, la valeur admise est — 49°, 5 ± 0°, 2 [3]. Le diagramme II (*fig.* 2) correspondant à ce système, montre l'existense du composé $GeCl_4$, 2NOCl, à fusion non congruente et stable à une température inférieure à — 62°, 3, (% $GeCl_4$: 62,07). Le palier GT_2 (— 62°, 3) est un palier de transition.

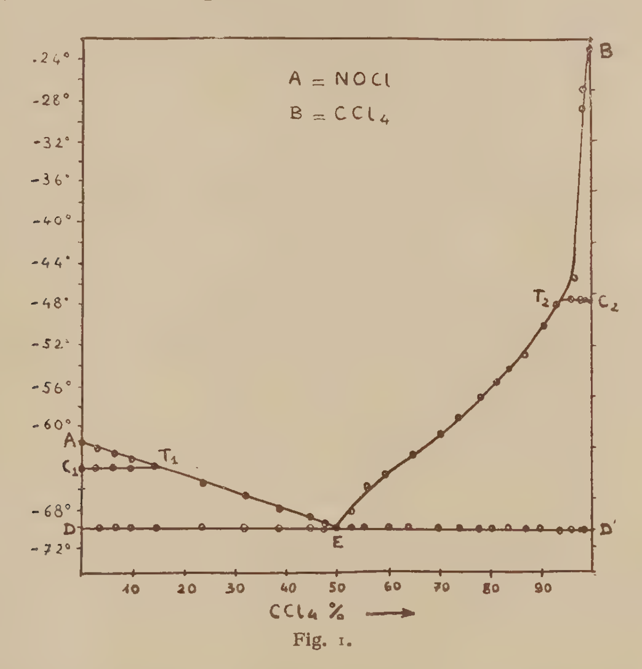


Fig. 1.

Le palier eutectique DF (— 65°), s'observe entre les compositions limites 0 et 62,07 % en $GeCl_4$; le point E correspond à un mélange à 30 % en tétrachlorure de germanium.

Le palier θθ′ (— 65°, 9), observable sur toute l'étendue du diagramme, correspond à la transformation allotropique $[GeCl_4, 2NOCl]\alpha \rightleftharpoons [GeCl_4, 2NOCl]\beta$. On trouve à — 64°, 1 le palier CT.

3. *Interprétation des paliers* CT *et* C_1T_1. — Aucun composé n'apparaît le long de ces paliers. Qu'il s'agisse de C_1T_1 (*fig.* 1) ou de CT (*fig.* 2), la seule phase liquide possible est une solution du tétrachlorure dans NO Cl. Les deux phases solides nécessaires à l'invariance du système ne peuvent être fournies que par le chlorure de nitrosyle qui apparaît ainsi comme pouvant exister sous deux formes α et β, transformables l'une dans l'autre à — 64°, 1.

L'existence de deux variétés allotropiques du chlorure de nitrosyle n'a jamais été signalée, pourtant ce corps est décrit comme cristallisant soit en un solide jaune ([4]), soit en un solide rouge ([5]).

D'après nos observations personnelles, on obtient un solide rouge par refroidissement lent du liquide, et une masse cristalline jaune clair par refroidissement rapide soit du liquide, soit du gaz. De plus, les courbes de refroidissement du chlorure de nitrosyle montrent, après un net palier à — 61°,5, une série d'accidents à — 64° environ.

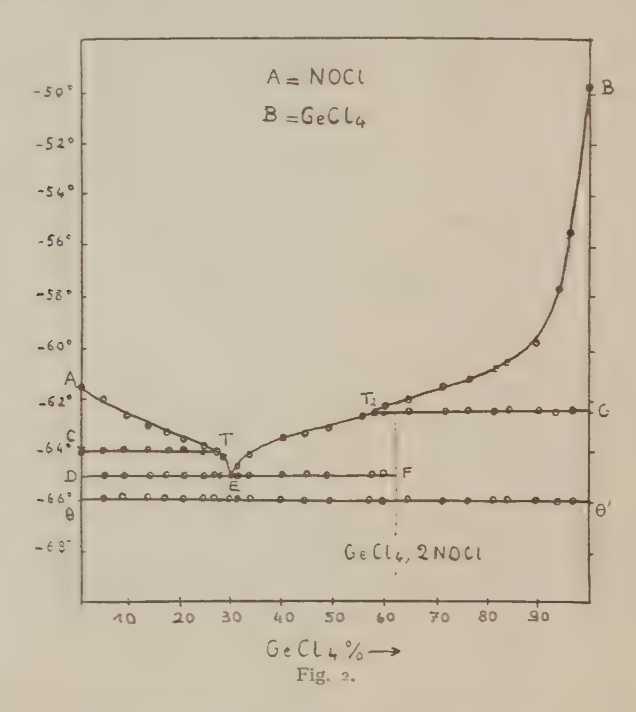


Fig. 2.

La transformation $NOCl\alpha \rightleftharpoons NOCl\beta$ a été directement mise en évidence, en opérant au réchauffement, avec l'appareil suivant :

Un tube laboratoire (L), dans lequel est placé le thermomètre, est muni d'un réservoir latéral (R), destiné à recevoir le chlorure de nitrosyle. Après distillation de ce dernier, l'appareil est scellé afin d'éviter toute rentrée d'air humide.

(R) est refroidi à — 50° pendant 1 h, puis (L) est plongé dans un vase de Dewar contenant de l'oxygène liquide; l'appareil est incliné de manière à ce que NOCl coule rapidement de (R) en (L) et se trouve rapidement refroidi. On obtient de cette manière un solide jaune dont la courbe de réchauffement montre, à côté du palier de fusion à — 61°,5, un net palier de transformation à — 64°,1.

La variété NO Cl β jaune apparaît ainsi comme étant stable à basse température, elle se transforme en NO Cl α rouge dès — 64°,1.

Ces résultats permettent de compléter le tracé du diagramme relatif au système $SiCl_4$ — NO Cl (4), dans lequel le palier à — 64°,1, qui y figure également, avait été interprété comme étant un palier de transition, correspondant à la fusion non congruente du composé $SiCl_4$, 2 NO Cl. Toutefois, la méthode employée n'est pas d'une précision telle qu'elle nous permette de différencier deux phénomènes ayant lieu pratiquement à la même température. C'est pourquoi le diagramme $SiCl_4$ — NO Cl doit être complété, le long de S′T, d'un domaine très restreint, mais non nul, correspondant à la transformation NO Cl α ⇌ NO Cl β, suivie au refroidissement de l'apparition de $SiCl_4$, 2 NO Cl.

(1) C. Devin et R. Perrot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 950.

(2) H. L. Johnston et E. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 31.

(3) M. Dennis et E. Hange, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 305; M. Dennis, *Z. anorg. allg. Chem.*, 121, 1928, p. 174.

(4) L. Francesconi et G. Bresciani, *Gazz. Chim. Ital.*, 2, 1904, p. 18.

(5) W. J. Van Heteren, *Z. anorg. allg. Chem.*, 22, 1899, p. 277; L. W. Wittaker, F. O. Lundstrom et A. R. Merz, *Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 1931, p. 1410; C. C. Addison et R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1, 1949, p. 3138.

(Faculté des Sciences de Besançon, Laboratoire de Chimie générale.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes des pervenches (Vinca) : relations entre la vincamédine et la vincamajine.* Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot, Jean Le Men** et Mlle **Christiane Fan**, présentée par M. Marcel Delépine.

La vincamédine est une O-acétylvincamajine.

La vincamajine (1), alcaloïde cristallisé extrait de la grande pervenche (*Vinca major* L.) a été retrouvée dans une autre Apocynacée : le *Tonduzia longifolia* (A. DC.) Markgraf (2).

Nous avons montré que cet alcaloïde dihydroindolique monobasique, répond à la formule $C_{22}H_{26}O_3N_2$ et comporte les groupements fonctionnels suivants : un OCH_3, un NCH_3, un C-CH_3 et un H^+.

La vincamédine, alcaloïde principal des feuilles du *Vinca difformis* Pourr. (3), est également une base dihydroindolique à laquelle nous avons attribué la formule $C_{24}H_{28}O_4N_2$. Les groupements fonctionnels sont un OCH_3, un NCH_3, deux C—CH_3 et pas d'atome d'hydrogène mobile.

Les spectres infrarouges de ces deux alcaloïdes présentent de nombreuses

analogies, laissant deviner entre ces deux substances une étroite parenté structurale. On relève cependant dans le spectre de la vincamédine, une bande (CO) ester, surnuméraire, non observée dans le spectre de la vincamajine.

La différence des deux formules brutes ($—CH_2—CO—$) et celle des données spectrales conduisent à penser que la vincamédine est une O-acétylvincamajine.

Le bien-fondé de cette hypothèse est ainsi confirmé :

La vincamédine libère, par hydrolyse alcaline en tube scellé, suivie d'un entraînement à la vapeur en présence d'acide phosphorique, un acide volatil; (CH_3CO) % : calculé 10,5; trouvé 11,2.

Par réduction au moyen de $LiAlH_4$, la vincamajine comme la vincamédine, fournissent un alcool non cristallisé dont le spectre infrarouge ne comporte pas de bande dans la région des CO esters, mais dont le dérivé acétylé cristallisé est identique dans les deux cas : même point de fusion F 202°, non abaissé après mélange; superposition des spectres infrarouges et bonne concordance des analyses : $C_{23}H_{28}O_3N_2$ calculé %, C 72,6; H 7,4; trouvé % respectivement C 72,9; H 7,4 et C 72,6; H 7,2.

L'hydrolyse alcaline, pendant 2 h, à reflux, au sein de la potasse alcoolique 2 *N* de la vincamajine d'une part et de la vincamédine d'autre part est incomplète, mais dans l'un et l'autre cas, on isole un même acide F 357°. L'identité est confirmée par la superposition possible des spectres infrarouges : une bande à 3,1 μ (OH associé) et une bande intense à 6,2 μ (carboxyle) et par l'analyse : $C_{21}H_{24}O_3N_2$, H_2O, calculé %, C 68,65; H 7,05; N 7,56; trouvé C 68,68; H 7,07; N 7,59 (acide issu de la vincamédine et séché à froid); $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,85; N 7,95, un $N(CH_3)$ 4,26, un $C(CH_3)$ 4,26 et deux H^+ 0,56; trouvé %, C 71,5; H 6,8; N 7,8; OCH_3 0; $N(CH_3)$ 4,21; $C(CH_3)$ 3,28 et H^+ 0,43 (même acide, séché 5 h à 100° sous 0,01 mm Hg).

L'estérification de cet acide au moyen du méthanol en présence d'acide chlorhydrique gazeux fournit un chlorhydrate dont la base F 223-224° est semblable en tous points à la vincamajine.

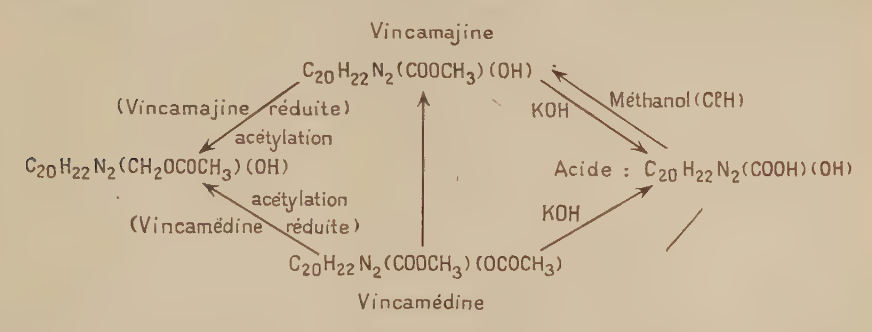
La vincamédine chauffée durant 8 h au sein du méthanol sous courant d'acide chlorhydrique gazeux sec conduit de la même manière à un alcaloïde F 224°; $[\alpha]_D - 50°$ ($c = 0,25$, alcool à 96°) identique à la vincamajine comme le montrent également la superposition des spectres infrarouges et l'analyse : $C_{22}H_{26}O_3N_2$, calculé %, C 72,10; H 7,15; O 13,10; N 7,65; un OCH_3 7,47; trouvé % C 72,3; H 7,3; O 13,4; N 7,6 et OCH_3 8,7.

Les résultats précédents peuvent être schématisés de la façon ci-après.

L'acétylation de la vincamajine soit par l'anhydride acétique, soit par le cétène, en vue de passer directement à la vincamédine a été vainement tentée. Cet échec est à rapprocher du fait que les produits de réduction par l'hydrure de lithium-aluminium des deux alcaloïdes fournissent, par acétylation, un seul et même dérivé monoacétylé.

Le non-déplacement du spectre ultraviolet de la vincamajine, en milieu alcalin montre que l'hydroxyle de cet alcaloïde n'est pas de nature phénolique mais sans doute alcoolique secondaire ou tertiaire, et stériquement protégé.

La vincamédine est bien l'O-acétylvincamajine.



(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) M.-M. JANOT et J. LE MEN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1311.

(2) S. GOODWIN et E. C. HORNING, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 846.

(3) M.-M. JANOT, J. LE MEN et Y. HAMMOUDA, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 85; M.-M. JANOT, J. LE MEN et C. FAN, *Ann. pharm. fr.*, 15, 1957, p. 513.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes moléculaires et combinaisons de covalence entre les anhydrides phtaliques tétrahalogénés et les hydrocarbures aromatiques.* Note de MM. **NGUYEN P. BUU-HOÏ** et **PIERRE JACQUIGNON**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une comparaison est faite entre certaines propriétés des complexes moléculaires et celles des combinaisons de covalence correspondantes (acides *o*-aroylbenzoïques) entre les anhydrides tétrachloro- et tétrabromophtaliques et certains hydrocarbures aromatiques : pyrène, acénaphtène, fluorène, tétraline diphényle et un éther phénolique, l'anisole.

On sait que les anhydrides phtaliques tétrahalogénés fournissent aisément des composés d'addition avec de nombreuses molécules aromatiques du type des hydrocarbures polycycliques et des éthers phénoliques (1); en termes actuels de chimie théorique, ces anhydrides constituent des « accepteurs » d'électrons, capables d'entrer en coordination avec des « donneurs » d'électrons, avec mise en commun des électrons π de ces dernières molécules (2). Les complexes ainsi obtenus sont des complexes *équimoléculaires*, et sont souvent très fortement colorés, l'effet bathochrome observé étant d'autant plus accentué que la molécule du donneur d'électrons est plus fortement conjuguée (3).

Il était intéressant de rechercher si cet effet bathochrome persiste lorsque la molécule d'un anhydride phtalique tétrahalogéné entre en combinaison avec la molécule d'hydrocarbure polycyclique ou d'éther phénolique, non plus par l'intermédiaire des forces de valence secondaire, mais au moyen d'une liaison covalentielle normale avec formation d'un acide *o*-aroyltétrahalogénobenzoïque selon l'équation de réaction :

X, X, X, X (C=O, O, C=O) + RH $\xrightarrow{(Cl_3Al)}$ X, X, X, X, CO—R, CO_2H

De plus, il était intéressant de savoir si de tels acides *o*-aroyltétrahalogénobenzoïques conserveraient encore la capacité de contracter des combinaisons de coordination avec une molécule d'hydrocarbure polycyclique ou d'éther phénolique. Pour ces deux raisons, nous avons été amenés à synthétiser un certain nombre d'acides *o*-aroyltétrachloro- et *o*-aroyltétrabromobenzoïques qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été décrits jusqu'à présent.

La synthèse de ces acides a été réalisée en faisant réagir l'anhydride tétrachlorophtalique ou l'anhydride tétrabromophtalique sur la quantité équimoléculaire d'un hydrocarbure aromatique ou d'un éther phénolique au sein du benzène, et en présence de chlorure d'aluminium, le mélange réactionnel étant chauffé au bain-marie pendant une demi-heure vers 50°, puis abandonné à température ordinaire pendant 12 h. Après le traitement habituel à la glace et à l'acide chlorhydrique, on obtient en général le produit de la réaction sous la forme d'un précipité insoluble, qu'on essore et qu'on recristallise plusieurs fois du benzène; les rendements sont excellents et dépassent toujours 70 % de la théorie. Nous avons ainsi pu obtenir les acides cétoniques suivants :

1° *Acide o-(pyrénoyl-3) tétrachlorobenzoïque* (I; X = Cl); cet acide se présente sous forme de longues aiguilles jaune foncé, fondant au-dessus de 300°, et donnant avec la N.N-diméthylaniline une coloration orangée ($C_{24}H_{10}O_3Cl_4$, calculé %, C 59,0 et H 2,0; trouvé %, C 58,7 et H 2,1).

2° *Acide o-(pyrénoyl-3) tétrabromobenzoïque* (I; X = Br); belles aiguilles brillantes, jaune orangé, F 290° (décomp. > 270°) ($C_{24}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 43,3 et H 1,5; trouvé %, C 43,6 et H 1,2); ce composé se dissout dans la N.N-diméthylaniline en donnant une coloration orangée.

3° *Acide o-(acénaphtoyl-5) tétrachlorobenzoïque* (II; X = Cl); aiguilles jaunes, F 290° ($C_{20}H_{10}O_3Cl_4$, calculé %, C 54,5 et H 2,3; trouvé %, C 54,2 et H 2,4).

4° *Acide o-(acénaphtoyl-5) tétrabromobenzoïque* (II; X = Br) : prismes jaunes, F 289° ($C_{20}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 38,8 et H 1,6; trouvé %, C 39,1 et H 1,9).

(I)

(II)

5° *Acide o-(fluorénoyl-2) tétrachlorobenzoïque* (III : X = Cl) ; microaiguilles incolores, F 164° ($C_{21}H_{10}O_3Cl_4$, calculé %, C 55,8 et H 2,2; trouvé %, C 55,5 et H 2,5).

6° *Acide o-(fluorénoyl-2) tétrabromobenzoïque* (III : X = Br) ; fines aiguilles jaune très pâle, F 192-193° ($C_{21}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 40,0 et H 1,6; trouvé %, C 40,3 et H 1,7)

(III)

(IV)

7° *Acide o-(tétraloyl-2) tétrachlorobenzoïque* (IV; X = Cl); fines aiguilles incolores, F 169° ($C_{18}H_{12}O_3Cl_4$, calculé %, C 51,7 et H 2,9; trouvé %, C 51,7 et H 2,9).

8° *Acide o-(tétraloyl-2) tétrabromobenzoïque* (IV; X = Br); fins prismes incolores, F 207° ($C_{18}H_{12}O_3Br_4$, calculé %, C 36,2 et H 2,0; trouvé %, C 36,5 et H 2,0).

9° *Acide o-(xénoyl-4) tétrabromobenzoïque* (V); fines aiguilles incolores, F 234° ($C_{20}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 38,8 et H 1,6; trouvé %, C 38,9 et H 1,6).

10° *Acide o-(anisoyl-4) tétrabromobenzoïque* (VI); ce composé cris-

tallise de l'acide acétique sous forme de fines aiguilles incolores, F 232° ($C_{15}H_8O_4Br_4$, calculé %, C 31,3 et H 1,4; trouvé %, C 31,4 et H 1,2).

(V)

(VI)

Aucun de ces acides cétoniques halogénés n'a fourni de combinaison moléculaire stable avec des hydrocarbures aromatiques ou des éthers phénoliques, et qui puisse être isolé à l'état de pureté, ce qui montre qu'au point de vue des forces de valence secondaires, les molécules de ces acides se montrent plus « saturées » que celles des anhydrides phtaliques halogénés correspondants. Enfin, le fait que des composés tels que (I) et (II) puissent être colorés, alors que le benzoyl-3 pyrène et le benzoyl-5 acénaphtène sont incolores, montre que, même après que la molécule d'un anhydride phtalique tétrahalogéné est entrée en combinaison covalentielle avec un donneur d'électrons, ce dernier continue, au point de vue de l'absorption de la lumière, à subir l'influence du reste tétrahalogénophtalique.

(1) P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, 2e éd., Ferdinand Enke (Stuttgart, 1927); N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1056; *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1272.

(2) *Cf.* N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 488; R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.

(3) N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *Experientia*, 9, 1957, p. 375.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'α-chloronaphtalène et de quelques-uns de ses dérivés à partir des produits d'addition de* CCl_4 *sur les allylbenzènes.* Note de M. Raymond Quelet et Mme Raymonde Durand-Dran, présentée par M. Marcel Delépine.

Chauffés sur poudre de cuivre, dans la pyridine, les tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butanes, résultant de la fixation de CCl_4 sur l'allylbenzène et sur ses dérivés méthylés ou méthoxylés, se déchlorhydratent partiellement et se cyclisent pour donner l'α-chloronaphtalène ou ses dérivés méthylés ou méthoxylés.

Nous avons indiqué, dans une Note antérieure (1), qu'il était possible d'obtenir dans de bonnes conditions les tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butanes du type (I) en chauffant l'allylbenzène, les allyltoluènes ou le *p*-méthoxy-4

allylbenzène avec le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde d'acétyle.

Soumis à chaud à l'action de la poudre de cuivre, en présence d'un excès le pyridine, ces tétrachloroarylbutanes possèdent la propriété remarquable de se cycliser en donnant, après départ de trois molécules d'acide chlorhydrique, l'α-chloronaphtalène ou ses dérivés méthylés ou méthoxylés (II)

$$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3 \ (\text{I}) \xrightarrow[\text{(pyridine)}]{\text{Cu}} 3\,\text{HCl} + \text{R-C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \ (\text{II})$$

Une étude méthodique du phénomène nous a fourni les renseignements suivants :

1° La présence de pyridine est indispensable pour que la cyclisation se produise. On en déduit que le premier stade de la réaction est une déchlorhydratation qui transforme le dérivé tétrachloré du phénylbutane en ω-dichlorophénylbutadiène (en même temps le cuivre est transformé en chlorure cuivreux qui reste en dissolution sous forme de complexe pyridinique).

2° Le cuivre, seul ou en présence de pyridine, est sans action sur le dichlorophénylbutadiène.

L'agent de cyclisation est le complexe chlorure cuivreux-pyridine. En le chauffant avec l'ω-dichlorophénylbutadiène, on obtient l'α-chloronaphtalène dans de bonnes conditions. D'autre part, on aboutit au même résultat en chauffant directement le tétrachlorophénylbutane avec ce complexe cuivreux.

Cette réaction est à rapprocher de celle signalée par S. A. Faseeh [2] qui cyclise l'ω-chlorophénylbutadiène en naphtalène par chauffage avec du chlorure stanneux. Nous n'avons cependant pas réussi à cycliser le dichlorophénylbutadiène en opérant dans les conditions indiquées par cet auteur.

Cette cyclisation, dans notre cas, peut s'interpréter en supposant que le complexe cupropyridinique (CuCl peut former des complexes en fixant 2 ou 4 mol de pyridine) provoque le départ « nucléofuge » d'un chlore en faisant apparaître un carbocation (B) :

$$(\text{A}) \xrightarrow{\text{CuCl(Py)}_2} (\text{B}) \rightarrow (\text{C}) \rightarrow \text{H}^+ + (\text{D})$$

La réaction se poursuit suivant le processus des substitutions électrophiles : addition électrophile [produit transitoire (C)] suivie du départ d'un proton.

La réaction s'effectue en chauffant pendant 15 à 20 mn à l'ébullition, en agitant, le mélange suivant : dérivé tétrachloré de l'arylbutane : 0,1 mole; pyridine sèche : 150 ml; poudre de cuivre (³) : 9 à 10 g. On laisse refroidir à la température ordinaire puis on maintient le produit à la glacière pendant 24 h. L'abondant magma cristallin constitué par des complexes chlorure cuivreux-pyridine et chlorure cuivrique-pyridine est essoré puis lavé à l'éther ou au benzène. On chasse sous pression réduite le solvant et la majeure partie de la pyridine; le résidu est repris à l'eau chlorhydrique, extrait à l'éther, séché et distillé sous pression réduite. L'α-chloronaphtalène ou son dérivé est purifié par redistillation ou cristallisation fractionnée (Rdt 40 à 60 %).

PRODUITS OBTENUS. — *Chloro-1 naphtalène* (II, R=H) par cyclisation du phényl-4 tétrachloro-1.1.1.3 butane (Rdt 60 %), liquide, $É_{0,4}$ 56-60°; n_D 1,6256; picrate F 137 (²). Comme produit secondaire (en opérant en présence de cuivre) on obtient *l'α.α'-binaphtyle*, F 160-161° (³).

Chloro-1 méthyl-5 naphtalène [II, R=(5)—CH_3], à partir du tétrachloro-1.1.1.3 ortho-tolyl-4 butane, cristaux incolores (méthanol), F 56-57°.

Analyse : $C_{11}H_9Cl$, calculé %, C 74,79; H 5,14; Cl 20,07; trouvé %, C 74,6; H 4,98; Cl 20,24.

L'hydrolyse du dérivé lithié donne l'α-méthylnaphtalène.

Chloro-1 méthyl-6 naphtalène [II, R=(6)—CH_3], Rdt 50 à 65 %, soit à partir du tétrachloro-1.1.1.3 (méta-tolyl)-4 butane, soit à partir de l'ω-dichloro-méta-tolylbutadiène (action de CuCl, pyridine), liquide incololore, $É_{0,4}$ 62-64°, n_D^{23} 1,6107, d_{23}^{23} 1,147; picrate F 101°.

L'hydrolyse de son dérivé lithié donne du β-méthylnaphtalène.

Analyse : $C_{11}H_9Cl$, calculé %, C 74,79; H 5,14; trouvé %, C 74,70; H 5,3.

Chloro-1 méthyl-7 naphtalène [II, R=(7)—CH_3] par cyclisation du tétrachloro (para-méthyltolyl) butane, liquide incolore, $É_{12}$ 137-138°, n_D 1,6148, d 1,138; picrate F 96°.

Analyse : $C_{11}H_9Cl$, calculé %, C 74,79; H 5,14; trouvé %, C 74,60; H 5,3.

Chloro-1 méthoxy-7 naphtalène [II, R=(7)—OCH_3], Rdt 50 % par cyclisation du (para-méthoxyphényl)-4 tétrachloro-1.1.1.3 butane : cristaux incolores (méthanol), F 41,5; picrate F 93-94°.

Analyse : $C_{11}H_9OCl$, calculé %, C 68,60; H 4,78; Cl 18,43; trouvé %, C 68,20; H 4,90; Cl 18,5.

(¹) R. QUELET et Mme R. DURAND-DRAN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 774.

(²) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3708.

(³) On utilise de la poudre de cuivre électrolytique préalablement réduite par H_2 sec vers 250°.

(4) Roux, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (2), 1886, p. 515.

(5) Willgerodt et Schlöner, *Ber. dtsch. Chim. Ges.*, 33, 1900, p. 698.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Monoquinols acétyléniques; préparation de diquinols et d'arènes polyacétyléniques dissymétriques.* Note de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La monocondensation de l'anthraquinone avec les composés acétyléniques fournit des monoquinols acétyléniques. L'éthynylation des éthers de ces monoquinols donne les éthers des diquinols dissymétriques dont la réduction conduit aux arènes diacétyléniques correspondants. Un représentant d'une nouvelle classe de cumulène est décrit.

Nous avons repris l'étude de la monocondensation de l'anthraquinone avec les composés acétyléniques vrais, condensation qui a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux (1), (2), (3), en vue de l'obtention des monoquinols I. La chimie de ces derniers composés s'est révélée très féconde et nous a permis, en particulier, par l'intermédiaire des éthers des diquinols III d'atteindre les arènes polyacétyléniques dissymétriques IV.

O= ... =O $\xrightarrow{R—C\equiv C—H}$ R—C≡C, HO ... =O (I)

$\xrightarrow[KOH]{SO_4(CH_3)_2}$ R—C≡C, CH_3O ... =O (II) $\xrightarrow{HC\equiv CH}$ R—C≡C, CH_3O ... C≡CH, OH (III)

$\xrightarrow[Sn^{++}]{H^+}$ R—C≡C— ... —C≡CH (IV) $\xrightarrow{(C_6H_5)_2CO}$ R—C≡C— ... —C≡C—C(C_6H_5)(C_6H_5)(OH) (V)

Les monocondensations de l'anthraquinone avec les composés acétyléniques vrais sont faites en présence d'amidure de sodium dans certains solvants organiques (4) (tétrahydrofuranne, amides disubstitués); l'ammoniac liquide oriente fortement la réaction vers la formation de diquinols. La durée de condensation est de l'ordre de 2 à 3 h à une température pouvant varier de —30 à 0° suivant les cas.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-après.

Les éthéroxydes méthyliques II sont obtenus par réaction des monoquinols I en solution éthérée avec le sulfate de méthyle en présence de potasse pulvérisée; les rendements sont presque quantitatifs.

L'éthynylation de ces éthers II (tétrahydrofuranne, potasse, 30 mn à 1 h, vers 20°) fournit les monoéthers de diquinols III. Le blocage de la fonction alcool des monoquinols I sous forme d'éther II permet d'éviter dans cette réaction la formation d'un mélange de diquinols (deux symétriques et un dissymétrique), conséquence de la très grande réversibilité de leur formation ([6]).

R.	Solvant.	I. T (°C).	I. T (h).	I. Rdt (%).	I. F (°C).	Éthéroxydes monoquinols II.
H—	Diméthylformamide	—30	1/2	89	235	103
$CH_3(CH_2)_5$—	Tétrahydrofuranne	0	4	90	130	76
C_6H_5—	»	0	2	83	201	162 (*)
$(CH_3)_2N—CH_2$—	»	0	3	86	215	–
$(C_6H_5)_2C(OH)$—	»	0	3	82	198	–
$(C_6H_5)_2C(OH)—CH_2$—	»	0 à 20	2	77	172	–

(*) ([5]) F 161-162°.

Le bromure de phénylmagnésium réagit facilement, lui aussi, avec l'éther du monoquinol acétylénique vrai I (R=H).

La réduction des monoéthers de diquinols III fournit les arènes diacétyléniques IV ([illegible]). Cette aromatisation est faite par le chlorure stanneux en présence d'acide sulfurique dans le mélange éther-méthanol-eau.

Les arènes diacétyléniques IV, par condensation avec la benzophénone (tétrahydrofuranne, potasse, 5 à 30 mn, vers 20°) fournissent les alcools V. Les composés IV et V sont doués d'une fluorescence variant du violet au bleu.

Les résultats suivants ont été obtenus :

— avec le monoquinol I [R = $CH_3—(CH_2)_5$—] : éther de diquinol III, Rdt 98 %, F 92°C;

— avec le monoquinol I (R = C_6H_5—) : éther de diquinol III, Rdt 97 %, F 104 et 101°C (correspondant vraisemblablement aux deux isomères géométriques possibles) : arène diacétylénique IV, Rdt 83 %, F 170°C déc; alcool V, Rdt 98 %, F 178°C;

— avec le monoquinol I (R = H) par condensation avec le bromure de phényl magnésium : éther de diquinol III, Rdt 70 %, F 158°C; arène diacétylénique IV, Rdt 90 %, F 107°C; alcool V, Rdt 95 %, F 149°C.

Un représentant des monoquinols précédemment décrits, le glycol VI, peut être réduit par le chlorure stanneux en solution éthérée en présence de chlorure d'acétyle pour fournir le composé VII (produit rouge, Rdt 93 %, F 242°C) :

		Palier		Doublet
λ_{max}	258.	269-283.	333.	492-510.
$\varepsilon . 10^{-3}$	46	17	6	39

$$O=C_6H_4(OH)—C\equiv C—C(OH)(C_6H_5)_2 \xrightarrow[CH_3COCl]{SnCl_2} O=C_6H_4=C=C=C(C_6H_5)_2$$

Ce composé VII serait le premier représentant décrit d'une nouvelle classe de cumulènes, dont le système insaturé est conjugué avec une fonction carbonyle.

(1) G. Rio, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 182.
(2) W. Ried et H. J. Schmidt, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 205.
(3) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 24[illegible], [illegible], p. [illegible].
(4) N. [illegible], W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 242, [illegible], p. [illegible].
(5) Ch. Dufraisse et A. Bouteron, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 931.
(6) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1544.
(7) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 1894.
(8) W. Ried, H. J. Schmidt et K. Wesselberg, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 270.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de gneiss à grenat et hypersthène (appartenant au « faciès granulite » d'Eskola) dans le massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales)*. Note (*) de MM. Gérard Guitard et Eugène Raguin, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif ancien de l'Agly est l'un des massifs de terrains primaires, granites et gneiss, qui surgissent au milieu des terrains secondaires le long des chaînons septentrionaux des Pyrénées, suivant une zone nommée par Ch. Jacob le domaine nord-pyrénéen. Si l'on a remarqué jadis l'abondance du grenat dans les gneiss de ce massif (1), la révision de la carte géologique nous a permis récemment de préciser la constitution de la série ancienne de l'Agly, dont la base est formée de gneiss qui comportent tous les caractères de métamorphisme du faciès « gneiss à hypersthène » de Korjinskii ou du « faciès granulite » d'Eskola.

Dans la partie orientale du massif, structuralement homogène, on peut distinguer du haut en bas de la série métamorphique les unités suivantes, parfaitement concordantes.

A. *L'enveloppe des gneiss* comprend au sommet le Paléozoïque supérieur bien caractérisé par le Caradoc fossilifère (2) et à la base le Paléozoïque inférieur azoïque, où l'on reconnaît, comme dans la zone axiale pyrénéenne voisine, la « série de Jujols » superposée à la « série de Canaveilles », cette dernière d'âge cambrien probable (3). Dans l'enveloppe, le métamorphisme croît progressivement vers le bas où les sédiments de la « série de Canaveilles » sont transformés en micaschistes à biotite, muscovite, *andalousite* et en cipolins. De plus, sur une centaine de mètres au contact des gneiss, les micaschistes ont un faciès de migmatite « lit par lit » et renferment de gros filons de pegmatite. Au voisinage des lits et filons grenus, il se développe en abondance de la *sillimanite* et l'on observe le rempla-

cement pseudomorphique de l'andalousite antérieure par la sillimanite tardive [2].

B. *Les gneiss de Belesta* débutent en parfaite concordance sous un niveau calcaro-dolomitique, base de la « série de Canaveilles ». Ce sont des gneiss clairs, massifs, amygdalaires ou œillés dont le litage est généralement bien conservé. On y rencontre principalement les deux associations minérales suivantes : à la partie supérieure, *microcline*, oligoclase, quartz, biotite, *muscovite*; plus bas : *orthose*, oligoclase, quartz, biotite, *grenat*. Le développement du grenat macroscopique est progressif et il devient très abondant à la base de la formation où prédominent des gneiss massifs, très leucocrates. Les gneiss de Belesta renferment des niveaux de leptynite, de gneiss à silicates Ca-Mg associés à des amphibolites et parfois à des cipolins, ainsi que des niveaux de gneiss ou micaschistes à sillimanite, grenat, cordiérite et biotite. Ces derniers seuls proviennent de la transformation d'un matériau pélitique et la sillimanite doit ici être distinguée de la sillimanite tardive liée à un épisode de granitisation [3].

C. *Les gneiss de Caramany*, sont seulement connus sur une épaisseur d'environ 500 m et ils sont caractérisés par l'alternance de gneiss leucocrates massifs ou œillés dominants avec des gneiss sombres massifs subordonnés. Les associations minérales les plus courantes sont pour les gneiss leucocrates : *orthose*, oligoclase, quartz, *grenat* (biotite); pour les gneiss sombres : andésine, *orthopyroxène*, quartz (biotite). Grenat et orthopyroxène deviennent des minéraux essentiels de la paragénèse. Certains niveaux sont riches en *ilménite*. Il convient de noter les points suivants : l'orthose ($2\,V = -60°$ à $-44°$) est souvent riche en « perthite capillaire ». Le plagioclase est remarquable par la finesse et la rareté des macles polysynthétiques et la présence de « gouttes » de quartz. L'orthopyroxène ($ng - np = 0{,}011$; $2\,V = -52$ à $-68°$) est incolore ou très faiblement polychroïque. C'est un hypersthène pauvre en Fer (bronzite). Le grenat du groupe de l'almandin a un indice $n = 1{,}78$, ce qui suggère un certain remplacement par le constituant pyrope. Enfin la biotite possède une couleur brun rouge-orangé particulière.

Texture et structure. — Les gneiss de Belesta et de Caramany ont une foliation qui coïncide avec la stratification, et une linéation dans le plan de foliation leur confère une anisotropie tridimensionnelle. Les axes des petits plis, décimétriques ou métriques, coïncident d'ordinaire avec la direction de linéation qui est, après étude statistique, 30° E avec plongement de 20° vers le Sud-Sud-Ouest. Le microscope montre la généralité de la « structure microlenticulaire » ou œillée d'origine tectonique. Les gneiss ont subi une déformation plastique régionale para ou post-cristalline affectant tous les minéraux sans recristallisation importante. Les premiers minéraux formés sont parfois brisés, notamment le grenat.

Les fissures du grenat sont souvent perpendiculaires à la direction de linéation, ce qui paraît traduire l'étirement des gneiss suivant cette direction. La biotite peut venir colmater ces fissures et a tendance à remplacer le grenat et l'hypersthène. Cependant à côté des roches régionalement déformées, largement dominantes, nous avons signalé [2] l'existence de bancs à grands porphyroblastes d'orthose idiomorphe coexistant avec des orthoses œillés. Le détail montre des intermédiaires, ainsi qu'une tendance moins nette à l'alignement dans la foliation. Ceci suggère que la cristallisation de certains feldspaths se poursuit après l'épisode de déformation. Signalons aussi l'existence d'aspects migmatitiques [1] qui traduisent une certaine mobilité chimique à petite échelle au sein de ces formations. L'impression de mélange est produite par la brusque apparition de traînées concordantes chargées de porphyroblastes d'orthose au sein de gneiss moins évolués. Parfois, ces zones migmatitiques renferment des enclaves de leptynite ou de gneiss à pyroxène dans la genèse desquelles il convient de souligner le rôle joué par les différences de comportement mécanique de certains bancs lors de la phase plastique.

En conclusion. — Par leurs caractères structuraux et paragénétiques les gneiss de Caramany correspondent au « faciès granulite » d'Eskola, ou « faciès des gneiss à hypersthène » de Korjinskii. Ils peuvent être rapprochés des « granulites » de Saxe, de Laponie et surtout des gneiss à hypersthène et grenat décrits par Hsu [4] en Californie.

Malgré leurs particularités, les gneiss de Caramany ne peuvent être considérés comme un ancien bâti précambrien repris dans le cycle hercynien, comme le montrent : 1° la concordance entre toutes les formations décrites; 2° la croissance régulière de l'intensité du métamorphisme du haut en bas de la série avec superposition des trois principaux faciès métamorphiques décrits par Eskola : faciès schiste vert, faciès amphibolite, faciès granulite; 3° l'apparition progressive de l'orthose et surtout du grenat dans les gneiss de Belesta surmontant les gneiss de Caramany; 4° l'absence de « réactivation » notable dans les gneiss de Caramany.

Il est important de souligner que les gneiss à hypersthène et grenat de l'Agly *correspondent à un niveau relativement peu profond* de la série métamorphique du pays, puisque l'épaisseur des gneiss affleurants est de l'ordre de 2 000 m.

Dans les Pyrénées l'abondance du grenat dans les gneiss, et éventuellement l'existence de gneiss à hypersthène et grenat, est une particularité propre au domaine nord-pyrénéen par opposition au domaine de la zone axiale. Les leptynites à orthose et grenat formant la base du massif de Castillon [5] sont peut-être analogues aux gneiss de Caramany. Les gneiss à grenat du Saint-Barthélémy décrits par H. J. Zwart [6] sous le nom de « vieux paragneiss » sont identiques aux gneiss de Belesta, mais leur

base qui tend à s'effacer dans du granite hétérogène et diffus pourrait correspondre aux gneiss de Caramany.

Le « faciès granulite » d'Eskola, très développé dans les vieilles plateformes précambriennes du globe, mais vraisemblablement rare dans les domaines hercyniens, n'était connu en France que dans les Vosges [7].

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) E. Raguin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 8, 1938, p. 11-35.

(2) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, 1955, p. 441-469.

(3) A. Autran et G. Guitard, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 141.

(4) Hsu, *Univ. Calif. Publ. geol. Sc.*, V, 30, n° 4, 1955, p. 223-253.

(5) E. Raguin, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 323.

(6) H. J. Zwart, *Leidse Geol. Med.*, 518, 1953.

(7) J. Jung, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 41.

GÉOLOGIE. — *A propos de la position stratigraphique du Famélien de Mauritanie : nouvelles observations sur la coupe de Touijigjigt.* Note (*) de MM. **Claude Bense** et **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'interprétation de la coupe de Touijigjigt a conduit L. Renaud [1] à voir dans la Série de Ledfotar une unité géologique bien individualisée, d'âge précambien (falémien), discordante sous la base du « Primaire ». Une étude plus détaillée suggère une autre interprétation : la Série de Ledfotar ne serait que l'équivalent plissé des formations « primaires » sub-horizontales rencontrées plus à l'Est.

Dans une Note récente, reprise dans sa thèse, L. Renaud [1] définissait la Série de Ledfotar et établissait ses relations avec le « Primaire » de la falaise du Tagant à la suite de l'étude de la région de Touijigjigt. Il en déduisait l'individualité de la Série de Ledfotar, groupe de formations falémiennes discordantes sous le Primaire.

Nous avons depuis repris cette étude en détail, et nous l'avons étayée de coupes dans les régions voisines, ainsi que d'examens approfondis des photographies aériennes : ceci nous conduit à proposer une autre interprétation.

Nous ne donnons dans cette Note que l'étude détaillée de la partie centrale de la coupe établie par L. Renaud. Cependant, nous utilisons les résultats d'observations dans les régions voisines.

Coupe de Touijigjigt (12° 30′ W Greenwich, 17° 30′ N) (*fig.* 1). — La formation de dolomies, dont les pendages sont très visibles, montre une tectonique très tourmentée à l'échelle de l'affleurement. On y voit des structures fermées et des plis marqués orientés Nord-Sud, où, en quelques dizaines de mètres les pendages de sub-horizontaux deviennent subverticaux. Dans les grès fins feldspathiques à patine chamois, interstratifiés

avec des schistes, on observe bien la direction méridienne des structures, mais on ne voit pas les pendages, masqués par la schistosité. Il en est de même dans les grès violets. Seuls les bancs de grès-quartzite blanc grossier montrent directions et pendages. Les grès supérieurs de la falaise ou de la colline de Touijigjigt n'ont pu, à cause de leur rigidité, offrir d'aussi beaux plissotements que les formations plus souples; cependant, on y distingue des structures longitudinales de deuxième ordre, au sens de P. Fourmarier.

Les plissements se poursuivent vers l'Est : Douingui est un synclinal dans les grès supérieurs, suivi par un anticlinal dans les mêmes formations, avec des pendages dépassant 40°.

Interprétation. — *Série stratigraphique.* — On peut comparer la série stratigraphique de la région de Touijigjigt aux séries établies pour les formations sub-horizontales rencontrées plus à l'Est, au Tagant et dans la région de Kiffa. De haut en bas :

Touijigjigt.	*Kiffa* [C. Bense (2)].	*Tagant* [J. Delpy (3)].
VIII. Grès quartzite blanc	9. Grès et quartzites de l'Assaba	6. Grès quartzite blanc
VII. Grès mauve à litage oblique (150 m)	8. Grès mauve à stratifications entrecroisées (100 m)	5. Grès variés (dont des grès mauves à litage oblique (150 m)
VI. Grès et pélites (100 m)	7. Pélites et grès fins (70 m)	4. Grès et pélites (100 m)
V. Dolomies à 90 % de dolomite (10 m)	6. Dolomies du Niveau Supérieur à 90 % de dolomite (15 m)	3. Dolomies (5 m)
IV. Grès quartzite violet (1 m)	»	»
III. Grès quartzite blanc grossier (1 m)	»	»
II. Grès fin et schistes (100 m)	5. Grès feldspathiques à patine chamois (100 m ?)	2. Grès fins et schistes (plus de 30 m)
I. Phtanites et jaspes	4. Schistes et jaspes	1. Phtanites et jaspes

Ce tableau appelle quelques remarques :

1° Les corrélations des formations VI, VII et VIII sont établies par continuité d'affleurement;

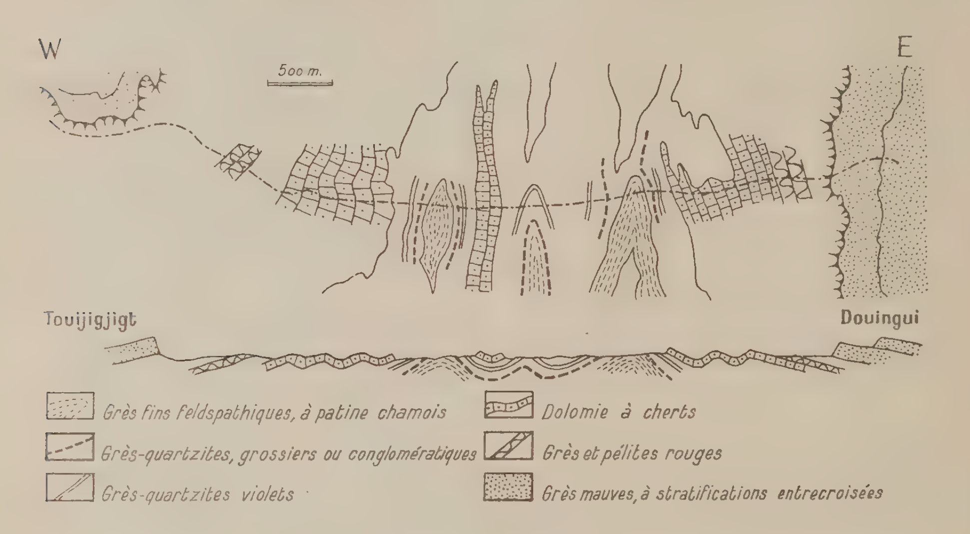
2° Celles des formations I, II et III, par leurs ressemblances pétrographiques et aussi par l'analogie de la succession de faciès dans les trois régions envisagées;

3° La formation I n'a pas été dégagée par l'érosion dans la coupe de Touijigjigt; on la voit affleurer à quelques kilomètres à l'Ouest, au centre d'un anticlinal de la formation II;

4° Les formations III et IV sont uniquement des faciès particuliers développés dans les grès sous-jacents aux dolomies, de Touijigjigt;

5° Le conglomérat de Touijigjigt, décrit par L. Renaud, n'est lui-même qu'un faciès latéral, sans valeur générale, du grès-quartzite blanc grossier (formation III), comme le montre une coupe à l'Ouest de Touijigjigt.

Tectonique. — La coupe de Touijigjigt ne montre aucune discordance et, de plus, l'examen approfondi des photographies aériennes indique une concordance.



L'étude du style tectonique, tant sur le terrain que sur les photographies aériennes montre :

1° L'identité des plissements affectant les dolomies et les formations sous-jacentes, dont les axes structuraux se poursuivent sans changement à travers les différentes couches;

2° L'identité du style de plissement de la région de Touijigjigt avec celui du Primaire de l'Ouest du Tagant (4) : plissements principaux de direction Nord-Sud, étroits et parallèles, plis transversaux déterminant des structures fermées, plissotements longitudinaux permis par la plasticité du matériau;

3° Enfin, les structures de la Série de Ledfotar se poursuivent en de nombreux endroits dans les horizons supérieurs primaires de la falaise (Gothlando-Dévonien compris) et l'on peut donc avancer que la tectonique lui ayant donné sa physionomie est post-dévonienne.

Conclusions. — 1° La Série de Ledfotar correspond, formations pour formations, à la base des séries du « Primaire horizontal ».

2° Il n'y a pas de discordance dans la coupe de Touijigjigt, ni dans aucune de celles que nous avons vues.

3° La tectonique particulière de cette série est post-dévonienne.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'y a aucune raison pour faire de la Série de Ledfotar une unité antérieure au Paléozoïque et individualisée par rapport à lui. Elle ne peut être considérée que comme un groupement local et arbitraire de certaines formations du « Primaire ».

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) L. Renaud, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1638 et *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1958.

(2) C. Bense, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958 (sous presse).

(3) J. Delpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958 (sous presse).

(4) J. Delpy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1756.

(*Service de Géologie et Prospection minière, Dakar, A. O. F.*)

GÉOLOGIE. — *Le Sidérolithique du Lembron, au Sud d'Issoire (Puy-de-Dôme).* Note de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Piérre Pruvost.

Parmi les formations, rapportées au Sannoisien, par M. Boule, sur la feuille de Brioude au 80 000e, sont comprises, dans la vallée de la Couze, aux environs de Madriat et d'Augnat, au contact du Cristallophyllien, des roches rouges sidérolithiques, confondues par d'autres auteurs avec des latérites ou des bauxites.

Aux environs d'Ardes-sur-Couze, les roches rouges du Lembron, étudiées par A. Lacroix en 1910, avaient assimilé à des latérites d'après des analyses exécutées par Augé. J. de Lapparent, reprenant plus tard ce problème, les rapprocha des bauxites en raison de leur faible teneur en fer et de l'absence d'alumine hydratée libre. Il a décrit le comportement du gneiss initial par rapport aux faciès d'altération gréso-arkosiques qui en dépendent, mais n'a pas précisé la répartition de ces faciès.

Reprenant le problème du Sidérolithique, en particulier en Auvergne, j'y ai retrouvé des faciès analogues à ceux que j'avais étudiés au Nord, à l'occasion de plusieurs campagnes dans le Bourbonnais, lorsque j'y ai examiné les rapports de l'arkose de Cosne avec le socle. Les phénomènes physicochimiques, résultant de la sidérolithisation y sont comparables. J'ai relevé une coupe à Augnat (Puy-de-Dôme), qui avait déjà fait l'objet d'observations de A. Vatan (1). Le socle apparaît dans la vallée de la Couze d'Ardes, à Barèges, où dominent les anatexites schisteuses à grenats, avec des lits micacés, des granites d'anatexie et des embréchites. Cette anatexite à grenats offre une structure lépidoblastique à plis simmigmatiques avec des quartz engrenés, du microcline sodique, des plagioclases séricitisés, biotite, apatite, grenat et cordiérite, puis sillimanite en aiguilles. Les granites à grains fins de Barèges et les granites à deux micas de Saint-Gervazy recoupent les anatexites d'Augnat-Barèges.

En allant de l'usine de Barèges au village d'Augnat, on observe la succession ci-dessous (1 à 6) :

1. *Altération de l'anatexite schisteuse à grenats.* — A partir du socle, le passage se fait par une variation de la couleur de la roche dont la structure a été modifiée par des infiltrations et par un début de fracturation des quartz, dus à des phénomènes éluviaux. Les fissures des quartz sont remplies d'éléments colloïdaux et de solutions de fer bivalent. Ces quartz sont quelquefois étroitement enchevêtrés ou constituent des plages grenues auxquelles sont associées des biotites non automorphes. Les feldspaths sont variés : orthose avec filonnets d'albite, albite, passage à des plages d'albite de contour flou, remplaçant les orthoses; sur les cristaux d'albite-oligoclase, avec 15 à 25 % d'anorthite, la plupart sécicitisés se développent des plages microcalcitiques. Les biotites sont tordues et, sur leurs bords, émiettées en un fin agrégat de nature phylliteuse. La structure grano-lépidoblastique initiale est conservée avec des associations fréquentes de biotites, chlorites, feldspaths et quartz, oxydes de fer cristallisés à partir de solutions colloïdales de fer, opale hyaline, houppes de tourmaline et oxydes de titane. Certaines biotites polarisent dans les teintes vertes avec des clivages très bien conservés, d'autres sont dépigmentées, avec des teintes de polarisation plus pâles, montrant sur leur bord une libération notable de silice amorphe, du type opale globulaire hyaline, ou une variété plus différenciée présentant une extinction moirée en lumière convergente. La séricite ne fait pas défaut, mais constitue une petite partie du ciment, qui se différencie en quartzine et en lutécite; ces accidents siliceux étant moins importants à la base que dans la partie supérieure.

2. *Anatexites et embréchites à structure encore reconnaissable.* — La roche prend un aspect schisteux avec des lits verdâtres et rougeâtres; elle est parcourue par des filonnets d'oxyde de fer et les minéraux sont en voie de disparition; les biotites sont transformées en chlorites vertes, l'hématite se substitue partiellement aux cristaux pour former des bandes rouges parallèles aux bandes vertes. Certains corpuscules d'hématite atteignent 0,001 mm. à 0,005 mm. Les quartz sont craquelés et même éclatés; certains développent de la microcalcédonite sur leur pourtour; ils sont remplis par des solutions ferrugineuses ou par de la silice colloïdale en voie de cristallisation en quartz fibreux. L'importance de la silice libre s'accentue à mesure qu'on s'approche de la surface du paléosol. L'oligoclase et l'albite sont réduits à l'état de squelette, où quelques clivages et macles subsistent, souvent masqués par de la séricite. Les minéraux lourds sont intacts avec réactions optiques normales : zircons, tourmalines, sphènes, grenats. Le ciment peu développé est composé de grains de limonite, de phyllites avec épidotes, de kaolinite issue des orthoses altérées de la roche initiale du socle.

3. *Arkose gris rose, gneissique à biotites, opalifère et feldspathique.* — La structure initiale s'efface; le ciment contient de l'opale, des phyllites, des

séricites, des kaolinites vermiculées. Les quartz sont déchiquetés avec des angles vifs. Le zircon, l'apatite, le tourmaline sont encore intacts et associés à un autre cristal. Les caries sur les quartz sont nombreuses; le mouvement silice-fer s'est davantage fait sentir à ce niveau, avec néogénèses cristallines : quartz authigènes, opale globulaire dans les quartz perforés ou corrodés, microcalcédonite. Les biotites sont soit fraîches, soit présentant quelques vermicules de 1 ou 2 mm de long et de 0,5 mm d'épaisseur.

4. *Roches verdâtres et rougeâtres où l'on ne reconnaît plus l'arrangement cristallin primitif.* — Les quartz sont fragmentés en poussières; leurs dimensions sont de l'ordre de 0,01 à 0,09 mm pour les plus fins. Les restes micacés s'agglomèrent en paquets; le fond de la roche est amorphe et les minéraux chloriteux y sont abondants.

5. *Grès rouge à ciment d'opale et à kaolinites vermiculées (faciès des vermicules).* — A ce niveau apparaît un mélange de minéraux argileux en milieu acide; les micas détritiques s'altèrent en kaolin et leurs feuillets résiduels y forment des germes nourris postérieurement. Le ciment est encombré de phyllites enchevêtrées, chargées de minéraux titanifères issus des micas des anatexites, puis traversées par des filonnets de microcalcédonite. Elles sont membraneuses, rougeâtres, riches en eau et en soude, identiques à la leverriérite des tonsteins du Houiller. J'ai d'ailleurs remarqué ces mêmes phénomènes dans les sédiments rouges de Vallon-en-Sully dans la Vallée du Cher ([2]). Le ciment renferme des corpuscules d'hématite, de la goethite cristallisée, de l'amphibole altérée en serpentine, de la topaze, des quartz éluviaux parsèment la roche. D'autres phyllites sont en bandes ou en palmes imprégnées de stilpnosidérite. Les quartz éclatés sont recimentés par l'oxyde de fer. Quelques concrétions silicatées sans nucléus apparaissent dans le ciment.

6. *Grès rouge à structure oolithique et à ciment de goethite, d'hématite et de kaolinite, et filonnets de calcédoine.* — Le concrétionnement se fait le plus souvent autour de noyaux de quartz détritiques de 0,001 à 1 mm. Les fibres de goethite s'arrangent parallèlement au bord du minéral quartzeux. Beaucoup de nuclei sont noyés dans une zone plus claire qui ne réagit pas en lumière polarisée; on observe le passage de la matière ferrugineuse jaune colloïdale, à la matière rouge cristallisée qui s'isole en concrétions. Il y a peu de minéraux lourds dans ce banc rouge : quelques tourmalines dominant nettement dans tous les faciès sidérolithique, des zircons fracturés et des grenats à peine reconnaissables. Les dépôts de calcédoine et d'opale sont abondants et celle-ci évolue progressivement en quartz. Des nodules rouges résultent d'une cristallisation partielle de la goethite.

Conclusion. — Ce gisement montre la superposition des faciès chimiques et détritiques. La Sédimentation à kaolinite correspond à une importante activité géochimique sous l'action de solutions riches en Si, Mg et Ca dans un milieu lacustre; ici la décomposition s'est faite sur place sans apport appréciable par

simple altération pédogénétique. La partie inférieure du paléosol est plus riche en éléments issus directement de la roche mère. Vers le sommet, il semble que l'abondance des produits argileux kaoliniques indique une reprise de l'érosion du socle légèrement soulevé à l'Éocène, ainsi que l'existence d'un lessivage différentiel du continent en période biostasique; celui-ci a été soumis à une pédogénèse tropicale. Le fer passe à l'état ferrique et s'associe à la kaolinite, qui est, soit issue d'un remaniement du socle, soit répandue par héritage selon la conception de G. Millot ([3]).

([1]) *La sédimentation continentale tertiaire dans le bassin de Paris méridional*, 1947.
([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1444.
([3]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2536.

(*Laboratoire de Sédimentologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie des lœss anciens dans la basse vallée de la Durance.* Note de M. **Eugène Bonifay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Si, jusqu'à présent, l'existence de lœss d'âge würmien était bien établie dans le Sud-Est de la France, il n'en était pas de même pour celle de lœss plus anciens ([1]). La découverte, dans les tranchées du canal de l'usine de l'Électricité de France de Jouques (Bouches-du-Rhône), de masses importantes de limons éoliens d'âge rissien, nous a permis de faire une étude détaillée de ces formations. La puissance totale des lœss rissiens atteint dans certains gisements 15 à 18 m. Ils sont datés par leur position stratigraphique, sur la terrasse fluviatile de Cadarache et sous le sol rouge du Riss-Würm et les lœss würmiens. La faune malacologique y est abondante; son étude est assumée, à Lyon, par M. G. Mazenot.

Répartition des gisements. — Sur 7 km, le long de la rive gauche de la Durance, entre Cadarache et le Pont de Mirabeau, le canal de Jouques a révélé la présence de lœss anciens. On voit notamment ces sédiments :

1° plaqués contre le rebord de la terrasse fluviatile de Cadarache, à 3 km en amont de Saint-Paul-lez-Durance (Bouches-du-Rhône), ou dans les sillons de ravinement de celle-ci. Il s'agit surtout ici des plus récents parmi les lœss anciens (Riss supérieur). Ils sont recouverts par le sol rouge du Riss-Würm, et par des limons et lœss würmiens;

2° dans la région de Saint-Paul, ils reposent sur le substratum (calcaires du Crétacé inférieur) par l'intermédiaire d'un cailloutis de base assez épais (1 à 3 m) et sont recouverts par des tourbes et des tufs à plantes du dernier interglaciaire;

3° enfin à 2 km en aval de Saint-Paul on voit une très belle coupe de près de 1 km de longueur dans les lœss anciens, où tous les termes actuel-

lement connus de leur stratigraphie sont représentés. Là encore ils sont recouverts par le sol du Riss-Würm et par les lœss et éboulis würmiens.

Stratigraphie. — Les lœss rissiens de la basse vallée de la Durance comprennent deux grands ensembles séparés par un sol d'altération, chacun d'entre eux pouvant être subdivisé. Nous avons, depuis le bas vers le haut :

1° *Ensemble rissien inférieur.* — Entre Saint-Paul et le Pont de Mirabeau, il repose directement sur les calcaires du Jurassique fortement redressés et arasés, par l'érosion fluviatile, à une dizaine de mètres au-dessus du lit actuel de la Durance, en une plate-forme horizontale. On y voit, de bas en haut :

— une couche peu épaisse (1 m) de galets fluviatiles duranciens et de sable;
— un limon jaune panaché de taches couleur rouille, puissant de 1 à 2 m;
— 1 à 1,50 m de limon varvé, argileux;
— 2 à 4 m de lœss jaune, un peu sableux, à poupées calcaires et traces de racines fossiles
— 1 à 1,20 m de lœss rubéfié, rouge, ayant à sa base une croûte calcaire de 0,10 m. Ce lœss rubéfié constitue un sol d'altération, en place sur le lœss.

2° *Ensemble rissien supérieur.* — Il débute par un important cailloutis de base, puissant de 1,50 à 2 m, composé de cailloux calcaires anguleux mêlés à du sable éolien d'origine durancienne ou à du lœss remanié. Ce cailloutis ravine l'ensemble inférieur dans lequel il pénètre souvent en poches présentant l'aspect de cryoturbations. Les lœss supérieurs ont la composition suivante :

— à la base se trouve un lœss jaune peu épais (1 m), dont le sommet est légèrement rubéfié;
— lœss verdâtre sableux contenant d'assez volumineuses poupées calcaires éparses dans sa masse; épaisseur assez grande : 4 à 6 m;
— 1 m à 2 m d'un lœss sableux gris, à poupées calcaires, contenant parfois des traces d'un paléosol gris. Localement, il est fortement cimenté dans sa masse par du calcaire : il se présente alors sous forme d'un lœss durci entrecoupé de passées meubles;
— croûte calcaire épaisse de 0,10 m quelquefois colorée en noir (manganèse), souvent remplacée par une zone de limon rubéfié épaisse de 0,10 à 0,15 m;
— 2 à 3 m de lœss gris verdâtre, sableux, à grosses poupées calcaires;
— 1 à 4 m de lœss vert panaché de gris et de jaune-rouille. Ce lœss panaché est partout représenté entre Cadarache et le Pont de Mirabeau. A 3 km en amont de Saint-Paul il contient une couche de limon argileux vert contenant une abondante faunule malacologique d'eaux douces. Sur les versants à pente forte, le limon panaché est raviné par d'importantes colluvions de lœss mêlées à des éboulis anguleux nettement d'origine cryoclastique;
— enfin, au sommet de la série des lœss anciens, une croûte calcaire (0,10 à 0,20 m), puis un lœss rubéfié, passent au sol interglaciaire du Riss-Würm partout bien développé.

Cette subdivision des lœss anciens en deux ensembles distincts est d'un grand intérêt. Bien soulignée par la présence d'un beau sol d'altération, cette stratigraphie est la marque de variations climatiques dépassant

certainement celles du climat local. On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par F. Bordes dans les lœss anciens du bassin parisien [2], où deux lœss rissiens sont visibles, séparés par un lehm. Mais dans le bassin parisien il semble que quelquefois il y ait trois lœss rissiens. Il se pourrait que dans les coupes actuellement connues en basse Durance il manque le lœss d'une première phase rissienne, antérieure à ce que j'appelle ici « Rissien inférieur » qui deviendrait alors du Rissien moyen. L'absence, à la base de cet ensemble, de sol d'altération pouvant se rapporter à l'interglaciaire du Mindel-Riss permet de le supposer.

(1) E. Bonifay, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 111-112.
(2) F. Bordes, *Archives de l'Institut de Paléontologie Humaine*, Mémoire 26, Paris, 1954, 472 pages.

(Institut de Paléontologie Humaine, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Les formes d'accumulation éolienne liées à des zones inondables en Tunisie septentrionale.* Note de M. André Jauzein, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude de dunes limoneuses qui bordent les sebkhas et les lagunes littorales étend à la Tunisie l'observation de ces phénomènes. Les exemples tunisiens prouvent que l'origine de ces formations particulières est très variée : toute zone inondable à sédimentation argileuse et à salure suffisante peut servir de cadre à leur formation. Des niveaux aberrants sont ainsi expliqués et datés.

Depuis 1954 notre attention fut attirée par des formations limoneuses d'aspect dunaire, localisées sur le bord au vent de plaines inondables, sebkhas ou lagunes littorales. Nos premières observations furent faites sur les rives de l'oued Chafrou, entre son confluent avec la Medjerda et le djebel Djérifet, mais ce sont là des formes stabilisées, la surface inondable ayant été récemment drainée par le Chafrou. Trois exemples permettront de caractériser les divers aspects du phénomène.

La sebkhet el Kourzia (feuille de Bou Arada, coin Nord-Est), forme le fond d'une cuvette endoréique de superficie voisine de 15 km² pour une cote de 278 m. Sa surface est pratiquement horizontale; la partie la plus basse est décalée vers l'Est avec un creux inférieur à 1 m. En été elle est recouverte de sels, l'assèchement se produisant vers le début de juin. La tranche d'eau dépasse rarement 50 cm; elle est extrêmement salée puisqu'après une période pluvieuse (février 1954), le résidu sec s'élevait à 77,832 g/l dont 43 g de chlorure et 24 g de sodium, proportions contrastant avec la nature assez fortement sulfatée des nappes locales. Cette dépression est bordée vers le Sud-Est et sur 6 km, par des collines aux

formes douces atteignant 33 m : il y a coalescence de crêtes élémentaires allongées suivant la direction N 35° W-S 35° E, qui coïncide avec la résultante dynamique des vents actuels et qui est parallèle à l'axe d'une parabole qui forme l'enveloppe extérieure des collines. La ligne de crête est presque horizontale et se rattache au niveau de base par deux convexités marquées. Le profil en travers montre une pente convexe et assez forte sur la sebkha, concave et très douce sur le bord extérieur qui se raccorde insensiblement à la plaine de Pont du Fahs.

Cette dune argileuse transversale en croissant, à concavité tournée contre les vents dominants, répond exactement au schéma d'une « lunette ».

L'étude structurale dénie la possibilité d'une subsidence : la *dépression résulte d'un surcreusement par déflation, le dépôt limoneux constituant la forme d'accumulation complémentaire de l'érosion éolienne.*

Les segments découpés sur des axes parallèles aux vents dominants par la sebkha et par la dune sont sensiblement égaux : la surface projetée de la lunette est donc voisine de celle de la sebkha, ce qui n'est qu'un cas particulier, car le rapport de ces segments dépend de la nature et de la taille du matériel. C. G. Stephens et R. L. Crocker (1) signalent en Australie des lunettes dont le matériel grossier donne un croissant très mince, alors que d'autres à éléments fins et sableux tracent des langues laciniées sur de longues distances.

La structure est grumeleuse avec 26 % de CO_3Ca. Un horizon gypseux s'individualise vers le bas : il explique l'enrichissement des eaux en chlorures et leur appauvrissement en sulfates (2).

La « lunette » provient du classement sur la rive encombrée de végétation d'un matériel hétéroclite d'agrégats; la moindre trace d'humidité favorise la coalescence des éléments et bloque le matériel.

En 1839, T. L. Mitchell (3) reconnaissait déjà l'origine éolienne de formations australiennes analogues. E. S. Hills (4) les baptisa « lunettes » et proposa une théorie fondée sur la capture des poussières atmosphériques par les embruns. La diversité de constitution conduisit Stephens et Crocker (1) à revenir à la théorie ébauchée par W. J. Harris (5) en 1939 : les lunettes sont formées d'un matériel arraché par le vent aux dépressions elles-mêmes, ce qui n'implique pas nécessairement un surcreusement, car on peut concevoir une sédimentation à partir des versants.

En 1949, G. G. Huffmann et W. A. Price (6) montrent l'importance des sels dans la genèse des granules et en 1953-1954, Boulaine (2) décrit les premières lunettes découvertes en Afrique du Nord par les géologues de la Société Nationale de Recherches et Études Pétrolières d'Algérie. La remontée du plan d'eau transforme un sol normal en sol salé (solontchak). La déflation s'installe : une dépression se creuse pendant qu'un « bourrelet » se construit.

Cette hypothèse élégante explique certains cas, mais d'autres auteurs et nous-même avons observé que toutes les dépressions inondables, aussi bien bassins endoréiques que lagunes littorales présentant des alternances de sécheresse et d'humidité et suffisamment salées pour que le débitage micropolyédrique s'installe, sont susceptibles de fournir des accumulations limoneuses.

La sebkha Tegdimane au Sud-Ouest de Kélibia est particulièrement schématique ([7]). C'est une lagune qui s'assèche en été et s'ennoie en automne par remontée de la nappe, alimentation à partir des versants et incursions marines. La sécheresse détermine une fragmentation en polygones et lés sels engendrent des squames plus fins éolisables. Les granules transportés atteignent de 1 à 2 mm, ce qui est énorme, mais les vents sont ici exceptionnellement forts et P. Bureau a vu des valves de *Cardium* se déplacer par bonds de plusieurs centimètres sous l'action de vents de 80 à 90 km/h. Un bourrelet de 1 à 2 m s'ébauche le long du cordon littoral, à la formation duquel il participe : *ce cordon résulte de l'imbrication de lentilles sableuses correspondant aux apports marins et de lentilles argileuses d'origine éolienne.*

Les collines de Protville constituent un exemple historique imposant, mais stabilisé : sur la platitude du delta de la Medjerda un complexe de collines apparaissent comme posées : elles sont formées de crêtes élémentaires séparées par des couloirs parallèles à la direction locale de la résultante dynamique des vents, soit W 30° N-E 30° S. *L'origine éolienne seule peut être responsable de cette dissection orientée dans un matériel parfaitement homogène.* L'étude pétrographique permet d'affirmer que ce matériel lui-même résulte d'un transport éolien.

Une lagune intermittente occupait l'emplacement de l'actuelle Garaet el Mabtouha et fournissait en période sèche le matériel de la lunette. L'étude du delta (J. Pimienta, *Thèse*) permet de dater cette période du dernier cycle utiquien. La Medjerda venait directement de Tebourba et se jetait au Nord de l'Ariana; un changement de lit la fit obliquer vers le Nord et elle coupa la lunette entre la colline de la Mabtouha et le Koudiat Touba, combla rapidement la lagune d'Utique et poussa ses méandres jusqu'à Porto-Farina. M. Solignac fit de ces collines un témoin de Milazzien, et J. Pimienta des sédiments marins récents soulevés.

Le seul argument était la présence de fragments de *Cardium*, mais nous avons constaté qu'ils sont de plus en plus petits vers le haut et qu'ils sont associés à des coquilles plus ou moins complètes d'*Helix*. Comment celles-ci, plus minces, auraient-elles résisté à l'action d'agents qui ont brisé les tests bien plus épais des *Cardium* ? Les autres caractères, absence totale de microfaune, texture granuleuse malgré une granulométrie fine (65 % d'éléments inférieurs à 0,02 mm), 33 % de CO_3Ca, absence de strati-

fication et structure en prismes verticaux, s'accordent parfaitement avec une origine éolienne du matériel.

Ainsi, en dehors de l'aspect purement descriptif et théorique de la question, cette étude montre comment la morphologie peut servir la géologie en donnant une explication rationnelle et valable de formes apparemment aberrantes, qu'un examen hâtif attribuerait volontiers à des causes tectoniques.

(1) C. G. Stephens et R. L. Crocker, *Trans. Roy. Soc. Southern Australia*, 70, n° 2, 1946, p. 302-312.

(2) J. Boulaine, *Rev. Géomorph. Dyn.*, 5e année, n° 3, 1954, p. 102-103.

(3) T. L. Mitchell, *Three expeditions into the Interior of Eastern Australia*, 1839.

(4) E. S. Hills, *The Australian Geographer*, 3, n° 7, 1940, p. 15-21.

(5) W. J. Harris, *Proc. Roy. Soc. Victoria*, 51, 1939, p. 45-60.

(6) G. G. Huffman et W. A. Price, *J. Sed. Pet.*, 19, n° 3, 1949, p. 118-127.

(7) P. Bureau et P. Roederer, *Bull. Soc. Sc. Nat. Tunisie*, 1958.

(*Institut des Hautes Études de Tunis.*)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles découvertes de Vertébrés dans les séries continentales au Nord d'Edjeleh (Sahara central).* Note de MM. **Albert F. de Lapparent, Paul Claracq** et **Francis Nougarède**, transmise par M. Gaston Delépine.

Découverte, au sommet de la falaise de Zarzaïtine, de dents d'un Dinosaurien théropode (Tératosauridé) avec des Stégocéphales : une telle association assigne au gisement un âge triasique supérieur (ou rhétien). Découverte, dans la série de Taouratine, de grands os du Dinosaurien *Brachiosaurus* : ce genre de Sauropode n'est connu que du Jurassique supérieur.

La faune de Vertébrés récoltée en de nombreux points dans le « Continental intercalaire » du Sahara central est attribuée au Crétacé inférieur et moyen (1). Mais dans la région des plateaux désertiques qui s'étendent entre Ohanet et Bourarhet et au Nord d'Edjeleh, on connaît des couches continentales stratigraphiquement inférieures; en l'absence de fossiles, on y avait distingué, uniquement d'après les faciès (2), une « série de Taouratine » surmontant une « série de Zarzaïtine ».

Il est maintenant démontré que la partie inférieure de la série de Zarzaïtine appartient au Trias, d'après l'importante découverte qu'on a faite, aux Gour Laoud, de Stégocéphales du groupe des Capitosauridés (3). Mais aucun Vertébré n'avait été rencontré jusqu'ici dans la partie moyenne et supérieure de la série de Zarzaïtine, non plus que dans la série de Taouratine. Nous faisons connaître aujourd'hui des trouvailles récentes, dont on verra tout de suite l'intérêt.

1. Au sommet de la falaise argilo-gréseuse de Zarzaïtine, à 2 km au

Nord de la base C. R. E. P. S. de Maison Rouge, P. Claracq et M. Gillmann ont récolté en avril, puis en octobre 1958, diverses pièces osseuses en un même gisement. Nous y avons reconnu, d'une part des dents, des mâchoires et des os de Stégocéphales rappelant à première vue ceux des Gour Laoud; d'autre part deux dents cultriformes de Dinosaurien carnivore. La plus grande, longue de 43 mm et large de 16 à la base, avec les deux arêtes crénelées, est typiquement une dent de Carnosaurien; la plus petite a les mêmes caractères, et mesure 22 mm de long pour 9 de large à la base. Elles sont fort semblables aux dents de *Megalosaurus* du Jurassique.

Mais on connaît au Trias supérieur, et parfois au Lias, des Carnosauriens ayant le même type de dents. Nos exemplaires se rapporteraient aussi bien à *Teratosaurus* ou à *Pachysaurus*, qui ne sont pas très rares dans le Keuper du Wurtemberg, qu'à *Gressylosaurus* du Keuper et du Rhétien de Suisse et d'Allemagne du Sud (détermination due à Fr. von Huene, de l'Université de Tübingen). On notera que des formes très voisines, sinon identiques, sont connues sous le nom de *Orinosaurus* dans le Trias le plus élevé de l'Afrique du Sud.

Dans l'état actuel de nos connaissances, les Stégocéphales ne dépassent point le Trias, exception faite pour un genre assez particulier qui existe dans le Rhétien. D'autre part, les Tératosauridés sont connus uniquement dans le Trias supérieur et le Rhétien; ils n'ont jamais été signalés plus bas que le Keuper. L'association dans le même gisement de Stégocéphales capitosauridés et de Dinosauriens tératosauridés conduirait donc à rapporter au Trias supérieur (ou au Rhétien) les grès du sommet de la falaise de Zarzaïtine, qui se trouvent à 100 m environ plus haut stratigraphiquement que le niveau des Gour Laoud.

D'autre part, la découverte de Tératosauridés au Sahara central constitue un premier jalon, d'une grande importance, entre les faunes de Dinosauriens du Trias d'Allemagne et celles du Karroo en Afrique du Sud. Entre deux régions si éloignées, ce relai, situé au cœur du Sahara, sera sans doute un indice précieux pour l'étude des raccords entre les grès de type Karroo du Congo belge, les séries gréseuses de l'Oubangui et le Continental intercalaire saharien.

2. A une dizaine de kilomètres à l'Est du puits de pétrole dit ZR. 2, dans un niveau appartenant à la série de Taouratine, F. Nougarède et P. Claracq ont d'abord trouvé, gisant sur le reg, un très grand sacrum de Sauropode, qui fut extrait ensuite par A. F. de Lapparent et G. Busson. La longueur totale des quatre vertèbres sacrées, soudées entre elles, atteint 130 cm et les apophyses transverses donnent à la pièce une largeur de 80 cm. Par sa taille, dépassant largement celle de cette pièce chez les autres Sauropodes, ce sacrum suggère le genre *Brachiosaurus*, le plus grand des Dinosauriens.

Quelques centaines de mètres plus loin, on a découvert des portions notables du membre antérieur gauche, qui furent extraites par les soins de M. Gillmann. Les meilleures pièces sont le troisième métacarpien, long de 43 cm et large de 16 à son extrémité distale, et la première phalange du même doigt, mesurant 11,5 cm de long et 16,5 de large pour sa partie proximale. On a trouvé en connexion de notables portions des quatre autres métacarpiens de la même patte, présentant les mêmes caractères de longueur et de largeur exceptionnelles, ainsi que les extrémités distales, de grande taille, du cubitus et du radius.

L'allongement et la largeur des métacarpiens et de la phalange indiquent un animal au train antérieur très élevé, disposition qui n'est réalisée que chez les Brachiosauridés, et, à ce degré, seulement dans le genre *Brachiosaurus*.

Un tibia gauche, long de 85 cm, a encore été trouvé à quelque distance du sacrum. S'il appartient bien au même animal que les autres ossements, il indiquerait que le membre postérieur était plus petit que le membre antérieur, caractère propre de *Brachiosaurus*.

Or ce genre est connu en Amérique, au Portugal et en Afrique orientale, toujours dans le Jurassique supérieur. Sa signification stratigraphique nous paraît l'emporter sur la présence, dans le même niveau, d'un *Ceratodus* voisin de *C. africanus* et de Végétaux silicifiés, *Protopodocarpoxylon* [5] et *Weichselia*, ces formes ne permettant pas, à elles seules, de caractériser le Crétacé inférieur plutôt que le Jurassique (d'après E. Boureau).

Conclusion. — La stratigraphie des couches continentales qui s'étendent au Nord d'Edjeleh semble désormais en voie de se préciser.

Au-dessus de la série de Tiguentourine, qu'on peut rapporter au Carbonifère moyen ou supérieur, vient, avec une discordance au moins cartographique, la série de Zarzaïtine, qu'il faut d'ailleurs subdiviser. Sa base est déjà triasique. Le sommet de la falaise gréseuse correspondrait au Trias supérieur. L'ensemble argilo-dolomitique qui vient au-dessus est demeuré totalement azoïque : on n'en peut rien dire. Mais la série de Taouratine appartiendrait au Jurassique supérieur, ce qui s'accorde avec une flore récemment découverte [6]. Enfin, l'attribution de la série d'In Akhamil au Crétacé inférieur et moyen ne semble pas discutable.

On notera, en terminant, l'importance stratigraphique des Vertébrés, en l'occurrence des Amphibiens et des Reptiles. Ils fournissent ici une séquence assez complète, permettant de dater plusieurs termes d'une série continentale.

(1) A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 246, 1957, p. 1237.
(2) A. F. de Lapparent et M. Lelubre, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1106.
(3) J. P. Lehman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 551; *Ann. Pal.*, 43, 1957, p. 139.

(1) F. von Huene, *Geol. u. Pal. Abhandl.*, suppl., I, 1907-1908.
(2) E. Boureau, P. Claracq et F. Nougarède, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 544.
(3) E. Boureau et P. Caillon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2173.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la présence de gros blocs encastrés dans les sables du golfe normanno-breton.* Note de M. **Maurice-J. Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

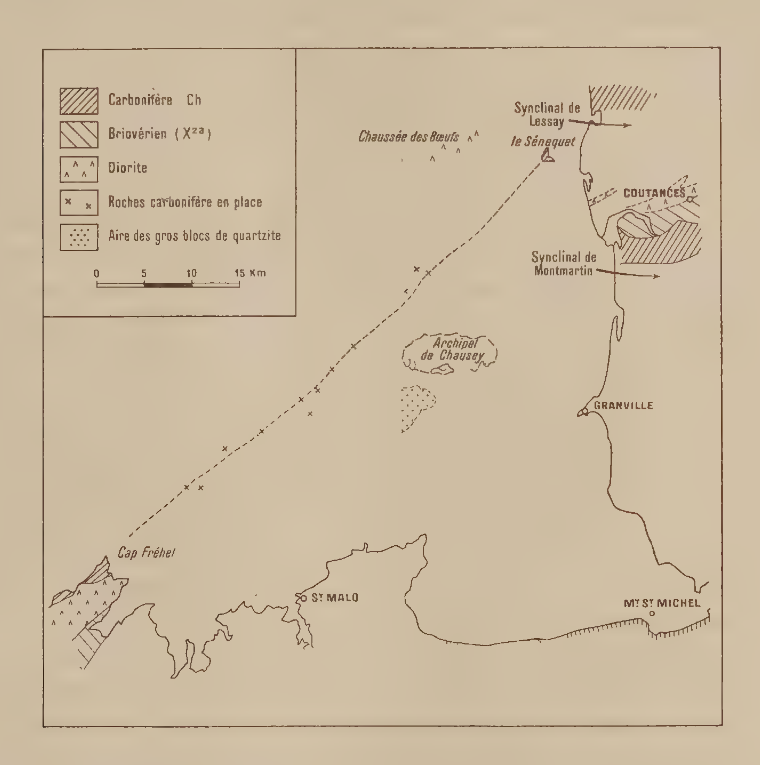
Dans le golfe normanno-breton, on a constaté la présence d'une surface sous-marine parsemée de blocs volumineux ayant subi un déplacement de plusieurs kilomètres.

L'étude géologique de la baie du mont Saint-Michel a été entreprise depuis quelques années par les services de l'Électricité de France. Pour cela, on a eu recours, d'une part aux méthodes classiques de sondage, avec toutefois l'utilisation d'un matériel de conception nouvelle et, d'autre part, à l'étude des affleurements rocheux sous-marins suivant une méthode que j'ai mise au point (1). Mais cette étude se heurta, entre autres difficultés, à celle de la présence de roches non en place, contrairement d'ailleurs aux apparences, comme on en pourra juger ci-dessous.

Dans toute la baie, on rencontre des têtes de roches dispersées et importantes dont la partie visible peut atteindre plusieurs mètres cubes; l'expérience a montré que ce sont des blocs sans liens avec leur substratum. Cette dispersion en surface s'accompagne évidemment d'une certaine variété dans la nature pétrographique de ces roches : granite incontestablement de Chausey, granite ressemblant à celui de Bréhat, diorite quartzique du type Saint-Brieuc-Coutances, grès rouges du cap Fréhel, grès-quartzites gris-blanc s'apparentant aux grès carbonifères dits du Roballard du synclinal de Montmartin (Manche), phtanites du Briovérien — toutes roches de grande dureté, lorsqu'elles n'ont pas subi d'altération —; on constate l'absence de blocs volumineux provenant de roches briovériennes (autres que les phtanites), ou des roches migmatitiques de Saint-Malo, ces types de roches n'existent qu'à l'état de galets ou de blocaux dont les plus gros ne dépassent guère 3 dm^3.

Il ne semble pas que ces blocs volumineux de type pétrographique assez varié aient tous subi un mode de transport identique. Pour certains, on pourrait évoquer une analogie certaine avec les blocs qui se voient à marée basse sur les plages du Calvados, sur l'autre versant de la presqu'île du Cotentin, et qui furent considérés par Ch. Vélain (2) comme des blocs erratiques : Ch. Barrois, consulté, identifiait un matériel provenant de roches régionales. Par ailleurs, on peut aussi évoquer le rôle de l'Homme, notamment en ce qui concerne les blocs de granite : en effet,

on sait que les carrières de granite des îles Chausey ont été intensivement exploitées au Moyen Age, le transport par mer a dû inévitablement donner lieu à des incidents, délestages ou naufrages, qui peuvent expliquer la présence de certains blocs de ce granite aux arêtes peu émoussées, en particulier vers le centre de la baie.



La géologie sous-marine oblige donc à préciser si ces rochers sous-marins sont autochtones ou non, chaque fois qu'ils affleurent au milieu d'une zone de sable ou d'éboulis dont on ne peut dire s'ils recouvrent une surface de roche en place ou d'argile quaternaire. La méthode de discrimination utilisée consistait à tenter de soulever les blocs : on disposait pour cela de moyens permettant de lever des blocs d'une dizaine de mètres cubes, mais trois seulement (dont le plus volumineux pèse 2,5 t) ont été ramenés à terre.

Certains de ces blocs ont une répartition géographique curieuse, localisée au Sud-Ouest de l'archipel des îles Chausey. On y rencontre, dans une forte proportion estimée à 80 %, des blocs de roche appartenant au grès-quartzite gris-blanc du Carbonifère; parfois ces blocs sont alignés, ce qui, initialement, faillit être considéré comme l'indice de bancs de roche en place, fortement érodés. On rencontre aussi, mais moins nombreux,

des blocs de phtanites précambriens et de diorite du type Saint-Brieuc ou Coutances. Ces mêmes roches ont été reconnues en place, par des recherches faites sur mes indications, à une dizaine de kilomètres : elles se répartissent autour d'une direction générale Sud-Ouest à Nord-Est, du cap Fréhel au rocher du Sénequet.

La limite orientale de ce « champ » de blocs semble nette; elle paraît correspondre à une ligne de rupture de pente assez marquée.

Le fait de la présence insolite de ces blocs en divers points invite à la prudence quant à certaines interprétations en géologie. Ainsi, à propos du Wildflysch, on pourrait suggérer quelque analogie avec les phénomènes sédimentaires rapportés ici; mais alors que, dans le cas du Wildflysch, on admettait que les blocs « exotiques » avaient glissé pendant la sédimentation vaseuse sur un talus incliné, ici le mouvement de translation des blocs serait inverse car ils ont été déplacés à contre-pente, leur lieu d'origine étant situé maintenant à une profondeur de plus de 40 m tandis que leur gisement se trouve sur des fonds d'une vingtaine de mètres; nos connaissances actuelles sur le Pliocène et le Quaternaire de la région ne permettent guère de supposer de glissements par gravité d'Ouest en Est.

Si l'on doit contester l'éventualité d'un transport par les glaces flottantes ou par gravité, il reste à identifier quelles pourraient être les forces capables de produire une translation de ces blocs sur plusieurs kilomètres. Ne peut-on évoquer la force des courants et des vagues de tempête au cours d'une période assez longue ? Suivant cette hypothèse, il faudrait admettre que les « Basses » qui jalonnent la ligne Sénequet-Fréhel se sont trouvées appartenir à des îles ou des îlots progressivement démantelés, et que le sens de progression des blocs qui en proviennent coïnciderait avec la direction dominante des courants de flots et des vents de tempête. Quoi qu'il en soit, la présence d'un poudingue consolidé, pliocène ou quaternaire, adhérant encore à l'un de ces blocs, recueilli par 25 mètres de fond dans une zone argilo-sableuse laisse supposer que le bloc s'est trouvé, antérieurement à sa position actuelle, dans la zone de balancement des marées.

(1) *Revue de Géographie physique et Géologie dynamique* (sous presse).
(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 14, 1886, p. 569.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Effet des vibrations expérimentales sur la sédimentation.* Note de M. **Nicolas Oulianoff**, présentée par M. Paul Fallot.

L'auteur a soumis à des vibrations des matériaux hétérogènes en cours de sédimentation. Lorsqu'il s'agit de vibrations transversales, il se produit un grano-classement tel que la fraction la plus grossière monte vers la surface. L'effet des vibrations longitudinales est inverse.

Dans une Note récente [1], j'ai exposé l'influence inévitable de la vibration perpétuelle de la croûte terrestre, sur les processus de la sédimentation en général et, en particulier, sur l'accroissement de la compacité des sédiments et sur le lent déplacement du matériel meuble en partant des rivages, vers les zones bathyales des mers. Il m'a paru utile, après un exposé général, d'examiner certains *effets partiels* des vibrations, en soumettant divers matériaux meubles à des expériences appropriées. Toutefois, une remarque préliminaire générale s'impose au sujet du rôle de l'expérimentation concernant les *grands problèmes géologiques*. En effet, il faut accepter le fait que les expériences organisées au laboratoire ne peuvent jamais reproduire toutes les conditions compliquées réglant les phénomènes géologiques. Les facteurs actifs naturels sont trop *nombreux*, et leur *dosage* nous reste pratiquement inconnu. Par contre, les expériences au laboratoire cherchent à simplifier les divers cas, n'examinant que l'influence de tel ou tel facteur isolé. Les résultats ainsi obtenus au laboratoire ne fournissent que des renseignements *partiels* et de nature *qualitative*. D'autre part, il convient de ne jamais oublier qu'un facteur échappe complètement à toutes les tentatives de le faire agir, lors des expériences au laboratoire. J'entends ici le « temps géologique ». Les expériences qui cherchent à « étudier » (?) les grands phénomènes géologiques en les ramenant à l'échelle humaine quant à l'espace et au temps, ne fournissent en réalité aucun renseignement utile, susceptible d'avancer nos connaissances, mais uniquement une illusion plus ou moins spectaculaire. Telles sont, par exemple, les essais de réalisations [2] de plis, de nappes de recouvrement, etc.

Ceci étant posé, je me propose de présenter, dans la suite, quelques résultats des expériences que j'ai réalisées sur du matériel meuble. Et je répète, une fois de plus, qu'il ne s'agit là que de résultats *strictement partiels*, qui faciliteraient peut-être la compréhension des phénomènes complexes de la sédimentation et de la formation de certaines roches sédimentaires.

Les vibrations qui affectent à la surface une aire donnée de la Terre sont extrêmement variables quant à leurs origines, leurs fréquences, leurs amplitudes. Issues du lieu de leur origine, les vibrations traversent, dans la croûte terrestre, des zones qui sont loin d'être homogènes en ce qui concerne leur composition pétrographique. La complexité de la structure de la croûte terrestre est à l'origine de nombreuses réfractions et réflexions des ondes de vibration, d'où résultent inévitablement de multiples et complexes interférences.

D'autre part, les ondes qui se propagent dans la *croûte* terrestre peuvent être, dès leur naissance déjà, de deux natures fort différentes : transversales et longitudinales, ces dernières étant du type des ondes sonores. Mais la séismique nous enseigne aussi, que les réflexions et les réfractions

des ondes peuvent, dans certains cas, changer leur nature initiale, les ondes longitudinales passant à la catégorie des transversales et inversement.

Il est évident que nous n'arriverons jamais à organiser au laboratoire, des expériences réalisant tout ce complexe de vibrations qui affectent continuellement la croûte terrestre, près de sa surface en particulier. Mais nous pouvons examiner les effets partiels sur les diverses espèces de sédiments.

On constate facilement que les vibrations (transversales ou longitudinales) produisent un accroissement de la compacité des matériaux meubles, tels que le sable ou le gravier. L'épaisseur d'une couche de « sédiment » granulométriquement homogène diminue considérablement (de 20 % ou davantage) lors de la vibration. Le « sédiment » durcit en devenant compact, ce qu'on constate au moyen d'une aiguille qui plonge facilement dans le « sédiment » avant la vibration, tandis qu'après la vibration elle n'y pénètre que sur une très faible épaisseur.

L'effet change considérablement si nous prenons un mélange composé de sable et de gravier à granules de *divers diamètres* (par exemple de 0,09 à 5 mm) et d'argile. Alors, la vibration provoque un *classement* rigoureux du matériel mélangé. Le dépôt du « sédiment » se présente admirablement *grano-classé* (*graded-bedding* des auteurs anglais). Mais ici entre activement en jeu encore un autre facteur, notamment la nature de la vibration. Si cette dernière est transversale, c'est-à-dire à vecteur orienté perpendiculairement au plan de la sédimentation, le grano-classement se produit de façon que la fraction la plus grossière monte vers la surface, tandis que la fraction à grain fin descend. La vibration longitudinale produit un effet juste contraire : la fraction grossière descend au fond. Lorsque pendant la vibration sa nature change par courtes périodes, le « sédiment » répond par l'*absence* de classement, par la distribution désordonnée des accumulations localisées du grossier dans la masse du plus fin. Ces expériences inspirent certaines solutions qui seraient à leur place lors de l'examen et de la discussion concernant les sédiments naturels.

La vibration perpétuelle de la croûte terrestre est peut-être le plus important des moteurs de la formation du *grano-classement*. Comme il est dit plus haut, les vibrations qui affectent la croûte terrestre présentent des trains d'ondes extrêmement complexes et variables quant à leur nature. Il ne se réalise pas toujours un état stationnaire à dosage constant des ondes de deux espèces. Ainsi, le classement du matériel granulé naturel peut être absent ou imparfait ou encore, localement, parfait et, en plus, avec des lits à grain grossier situés tantôt à la base, tantôt au sommet d'une couche donnée.

De nombreux auteurs considèrent que le « grano-classement » fournit une preuve irréfutable pour juger de la position (normale ou inverse) des

couches de roches sédimentaires. Avec cela on admet *a priori* que dans le cas « normal » les *lits inférieurs* d'une couche donnée sont formés du *matériel grossier*. On admet, *toujours a priori*, que la succession inverse témoigne d'un renversement tectonique. Ce qui précède permet d'affirmer que cette manière de voir est mal fondée et qu'une grande prudence s'impose lors de la discussion concernant la position, normale ou inverse, des couches dans lesquelles on constate la présence du « grano-classement ».

Nous exposerons prochainement encore une autre suggestion qui découle également des résultats des expériences au laboratoire avec des « sédiments vibrés ».

(1) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 313.
(2) W. Paulcke (3) dit encore mieux : *d'imiter* (nachahmen).
(3) W. Paulcke, *Das Experiment in der Geologie*, 1912.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur le calcul de gradient thermique vertical dans l'atmosphère*. Note de MM. **Antonio Gião** et **Jean Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

On montre que la valeur moyenne du gradient thermique vertical dans une atmosphère quasi barotrope doit être comprise entre la valeur classique du gradient vertical adiabatique et la moitié de celle-ci.

1. Soient R la constante des gaz pour l'air, C_p la chaleur spécifique à pression constante, g l'accélération de la pesanteur, T la température absolue, P la pression, Φ l'entropie, Q la quantité de chaleur reçue par l'unité de masse depuis un instant arbitraire, $\vec{V}$ la vitesse des particules, ∇ l'opérateur gradient, $\vec{V}_h$ et $\vec{V}_z$ les composantes horizontale et verticale de $\vec{V}$, z l'altitude et t le temps. En tenant compte de la condition d'équilibre vertical quasi statique et en introduisant l'opérateur

$$\frac{d_h}{dt}=\frac{\partial}{\partial t}+\vec{V}_h.\nabla, \tag{1}$$

l'équation thermodynamique donne la valeur suivante du gradient thermique vertical adiabatique

$$\frac{\partial T}{\partial z}=-\frac{g}{C_p}-\frac{1}{C_p}\frac{T}{V_z}\frac{d_h\Phi}{dt}. \tag{2}$$

On voit que le gradient adiabatique classique g/C_p doit être corrigé par un terme qui peut avoir le même ordre de grandeur que g/C_p. L'expression (2) peut d'ailleurs se simplifier en remarquant que, dans $d_h\Phi/dt$, d_hT/dt a 100 fois

plus d'importance que $d_h \mathrm{P}/dt$. On peut donc écrire

$$(3) \qquad \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z} = -\frac{g}{\mathrm{C}_p} - \frac{1}{\mathrm{V}_z}\frac{d_h \mathrm{T}}{dt}.$$

Dans le calcul classique du gradient adiabatique, le terme en $d_h \mathrm{T}/dt$ n'apparaît pas parce qu'on se place *a priori* dans les conditions où il s'annule (champ de température permanent et horizontalement homogène), conditions inadmissibles, du moins en météorologie synoptique.

2. Considérons un champ quelconque dont l'entropie n'est pas spatialement constante et où, par conséquent, les surfaces isentropes sont bien définies. Désignons respectivement par α, γ et ε les angles de pente des surfaces isentropes, isothermes et isobares, ces angles étant mesurés suivant une même direction quelconque. Partant de la définition de l'entropie d'une part, et d'autre part, de considérations géométriques élémentaires, on montre que :

$$(4) \qquad \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z} = -\frac{g}{\mathrm{C}_p}\left(1 - \frac{\mathrm{tg}\,\varepsilon - \mathrm{tg}\,\gamma}{\mathrm{tg}\,\alpha - \mathrm{tg}\,\gamma}\right).$$

Considérons alors un champ barotrope, caractérisé par la coïncidence des surfaces isobares, isothermes et isentropes. Lorsqu'un champ quelconque tel que $\nabla\Phi \neq 0$ tend vers un champ barotrope jouissant de la même propriété, l'une quelconque des trois pentes $\mathrm{tg}\,\alpha$, $\mathrm{tg}\,\gamma$ et $\mathrm{tg}\,\varepsilon$ tend évidemment vers la moyenne arithmétique des deux autres. Examinons les cas possibles *a priori* :

a. $\mathrm{tg}\,\alpha \to (\mathrm{tg}\,\gamma + \mathrm{tg}\,\varepsilon)/2$; la relation (4) donne $\partial \mathrm{T}/\partial z = +g/\mathrm{C}_p$.

b. $\mathrm{tg}\,\gamma \to (\mathrm{tg}\,\alpha + \mathrm{tg}\,\varepsilon)/2$, ce qui conduit à $\partial \mathrm{T}/dz = -2g/\mathrm{C}_p$.

c. enfin, si $\mathrm{tg}\,\varepsilon \to (\mathrm{tg}\,\alpha + \mathrm{tg}\,\gamma)/2$, on obtient $\partial \mathrm{T}/\partial z = -g/2\mathrm{C}_p$.

En écartant les deux premières solutions, qui correspondent à des conditions anormales, ne pouvant se réaliser que localement et exceptionnellement, on conclut que le gradient thermique vertical dans un champ barotrope dont l'entropie n'est pas spatialement constante est égal à la moitié du gradient adiabatique classique, c'est-à-dire 0,49° C pour 100 m :

$$(5) \qquad \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z} = -\frac{g}{2\mathrm{C}_p}.$$

3. En désignant par $\mathrm{C} \equiv dQ/d\mathrm{T}$ la chaleur spécifique réelle de l'air, l'équation thermodynamique s'écrit

$$(6) \qquad \mathrm{C} = \mathrm{T}\frac{d\Phi}{d\mathrm{T}}.$$

D'autre part, pour un champ barotrope on a

$$(7) \qquad \mathrm{T}\frac{d\Phi}{d\mathrm{T}} = \mathrm{C}_p + g\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial z}\right)^{-1}.$$

En tenant compte de (5) et (6) on obtient $\mathrm{C} = -\mathrm{C}_p$, ce qui signifie que dans

un champ barotrope où l'entropie n'est pas spatialement constante, la chaleur spécifique réelle de l'air est négative.

4. Considérons maintenant un *mouvement normal*, excluant la possibilité d'inversions de température et de gradients suradiabatiques, et satisfaisant à la condition

$$\frac{R}{P}|\vec{n}.\nabla P| \leq |\vec{n}.\nabla\Phi| \leq \frac{C_p}{T}|\vec{n}.\nabla T|,$$

$\vec{n}$ étant un vecteur unitaire horizontal. Pour un mouvement normal, $\text{tg}\,\alpha$ et $\text{tg}\,\gamma$ ont donc des signes contraires, tandis que $\text{tg}\,\varepsilon$ et $\text{tg}\,\gamma$ ont le même signe. Si le mouvement normal est quasi barotrope, $\text{tg}\,\alpha + \text{tg}\,\gamma$ est une petite quantité et la relation (4) prend la forme

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{2C_p}\left[1 + \frac{\text{tg}\,\varepsilon}{\text{tg}\,\gamma} - \frac{1}{2\,\text{tg}\,\gamma}(\text{tg}\,\alpha + \text{tg}\,\gamma)\right].$$

Cette relation montre que le gradient thermique vertical dans un mouvement quasi barotrope normal ne diffère pas sensiblement de $-g/2C_p$, tout en étant en général légèrement inférieur à cette valeur.

5. Considérons enfin un *mouvement simplement quasi barotrope*, dans lequel $\text{tg}\,\alpha - \text{tg}\,\gamma$ est une petite quantité. La relation (4) montre alors, en tenant compte du résultat (5), que $-\partial T/\partial z$ peut varier entre $g/2C_p$ et g/C_p.

Comme les mouvements troposphériques à l'échelle synoptique peuvent être considérés, soit comme normaux et quasi barotropes, soit comme simplement quasi barotropes, en dehors des zones frontales, les résultats précédents expliquent que la moyenne temporelle du gradient thermique vertical soit comprise entre $g/2C_p$ et g/C_p, sans qu'il soit nécessaire, pour arriver à une telle conclusion, de faire intervenir des processus non adiabatiques. Le terme correctif de l'équation (3) agit donc en moyenne pour diminuer la valeur du gradient thermique vertical adiabatique.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Concentration de l'air en ozone à la Station scientifique du Jungfraujoch; influence des fronts froids.* Note de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Charles Maurain.

On a observé des valeurs de la concentration de l'ozone au niveau de la station dépassant 10^{-6}; elles sont en liaison avec le passage de fronts froids et de zones orageuses et les précèdent.

Depuis 1953 fonctionne à la Station scientifique du Val-Joyeux, un appareil enregistreur donnant sans interruption la concentration en ozone de l'air au voisinage du sol. Nous avons cherché les relations entre cette concentration et l'activité orageuse et mis en évidence [1] une forte aug-

mentation de la teneur au sol en période d'orages; la valeur atteinte est au moins trois fois et jusqu'à 10 fois la valeur précédant immédiatement l'augmentation; cette croissance précède de 3 à 5 h le moment où commencent à se produire des éclairs.

La Station scientifique du Jungfraujoch se trouvant plus proche des nuages orageux, à 3 457 m, nous pouvions nous attendre à un effet accru. De plus, on sait que la teneur en ozone croît avec l'altitude; des mesures effectuées par Chalonge, Götz et E. Vassy [2] avaient montré une teneur sur le glacier environ double de celle dans la vallée à 900 m d'altitude.

Nous avions d'ailleurs eu l'occasion de percevoir par moments une nette odeur d'ozone dans l'air autour de la station, ce qui correspond à des concentrations de l'ordre de 10^{-6}, soit 100 fois la valeur moyenne au niveau de la mer. Nous désirions vérifier toutes ces hypothèses et voir quelles circonstances météorologiques accompagnaient les fortes teneurs. En effet, le problème de la teneur en ozone dans la troposphère est loin d'être résolu et il est important de connaître dans quelle mesure les orages contribuent au renouvellement de l'ozone des basses couches détruit par la présence de la vie animale et végétale, ainsi que par l'action du rayonnement solaire correspondant aux bandes de Chappuis.

Dans ce but, notre appareil enregistreur [3] a été installé sur une plateforme extérieure de la Station scientifique du Jungfraujoch; les mesures ont été faites du 31 mai au 8 juin 1958. Les résultats ont montré des valeurs considérablement plus élevées qu'au Val-Joyeux où la valeur courante de la concentration oscille entre 10^{-9} et 4.10^{-8} (en volumes). Au Jungfraujoch, la valeur courante oscille entre 10^{-8} et 2.10^{-7}; une seule valeur descend à $0,38.10^{-8}$, le 7 juin à 13 h 35 m, la station étant entourée de nuages; or par temps de brouillard au Val-Joyeux les concentrations deviennent presque nulles.

Mais nous avons également observé des concentrations très élevées, atteignant même 10^{-6} (109.10^{-8} le 1er juin à 5 h). Rappelons qu'au Val-Joyeux, en cinq années le maximum de la valeur observée a été 10^{-7}. Ces valeurs élevées, supérieures à 25.10^{-8}, ne sont pas isolées; elles s'observent pendant une durée de plusieurs heures, les 1er, 2, 3, 6 et 7 juin 1958.

Nous avons examiné les situations météorologiques correspondant à ces jours; le Professeur J. Lugeon, Directeur du Service Météorologique Suisse, a bien voulu nous faire parvenir les cartes d'orages. On observe des orages sur toute la Suisse les 2 et 3 juin, un petit orage vers Lausanne la nuit du 6 au 7 juin. Pour ces trois jours l'augmentation de l'ozone précède de plusieurs heures le moment des éclairs. Restent à interpréter les très forts accroissements du 1er et du 7. En examinant les cartes de situation générale, nous voyons que le 1er juin un front froid traversant la France progresse vers la Suisse qu'il atteint le 3 juin au matin et le 4 juin il a

dépassé le territoire suisse. De même le 6, un front froid est en France et progresse vers la Suisse dont il quitte le territoire le 7 juin au soir. Donc les journées à forte teneur en ozone se situent dans tous les cas à l'avant du front froid et le début de l'augmentation précède de plus de 24 h le passage du front sur la station. Le front froid serait donc encore plus déterminant que les orages qui sont susceptibles de le précéder. Ce résultat se retrouve d'ailleurs en partie dans nos observations du Val-Joyeux. Immédiatement après le passage des fronts, c'est-à-dire le 3 dans l'après-midi, le 4, le 5, et dans la nuit du 7 au 8, la teneur en ozone retombe à une valeur relativement basse.

En liaison avec les valeurs très élevées que nous avons observées signalons que les 31 mai et 6 juin, les valeurs de l'ozone total mesurées à Arosa étaient également assez grandes : 0,369 et 0,337 cm.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1309.
(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1442.
(3) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1142.

PALÉOBOTANIQUE. — *Évolution du système libéro-ligneux dans les pétioles de* Lyginopteris oldhamia *Binney*. Note de Mlle **Christiane Louvel**, transmise par M. Paul Corsin.

Les indications et figurations concernant l'évolution du système libéro-ligneux des pétioles de *Lyginopteris oldhamia* Binney, de la base du rachis principal jusqu'aux folioles sont succinctes et incomplètes (1). Des lames minces effectuées dans des coal-balls du Westphalien d'Angleterre m'ont permis d'apporter quelques précisions.

1° Au sein du parenchyme fondamental d'une coupe transversale pratiquée à l'insertion du rachis principal sur la tige, se trouve une paire de faisceaux ligneux, en forme de haricot, orientés l'un vers l'autre en un V dont la pointe est dirigée vers la face inférieure du pétiole. Sur le bord externe de chacun d'eux se distribuent quatre ou cinq lacunes parenchymateuses à l'intérieur desquelles sont visibles les pointements de protoxylème. Du côté du bord interne, le métaxylème offre un développement considérable et un accroissement du diamètre des vaisseaux. La dépression qui se remarque au milieu de chaque faisceau sur la face interne (*fig.* 1, *a*) annonce déjà la concavité du futur V de la lame ligneuse du rachis primaire.

Le liber, pourvu de cellules sécrétrices (comme le bois d'ailleurs) reste concentrique dans toutes les diverses parties de la fronde.

— A un niveau un peu plus élevé dans le rachis principal, les deux faisceaux se rapprochent l'un de l'autre (*fig.* 1, *b* et *c*). En même temps

et avant même qu'ils aient fusionné, ils émettent simultanément aux extrémités de leurs bords latéraux externes deux masses rondes de bois primaires qui représentent le futur faisceau en V des rachis secondaires

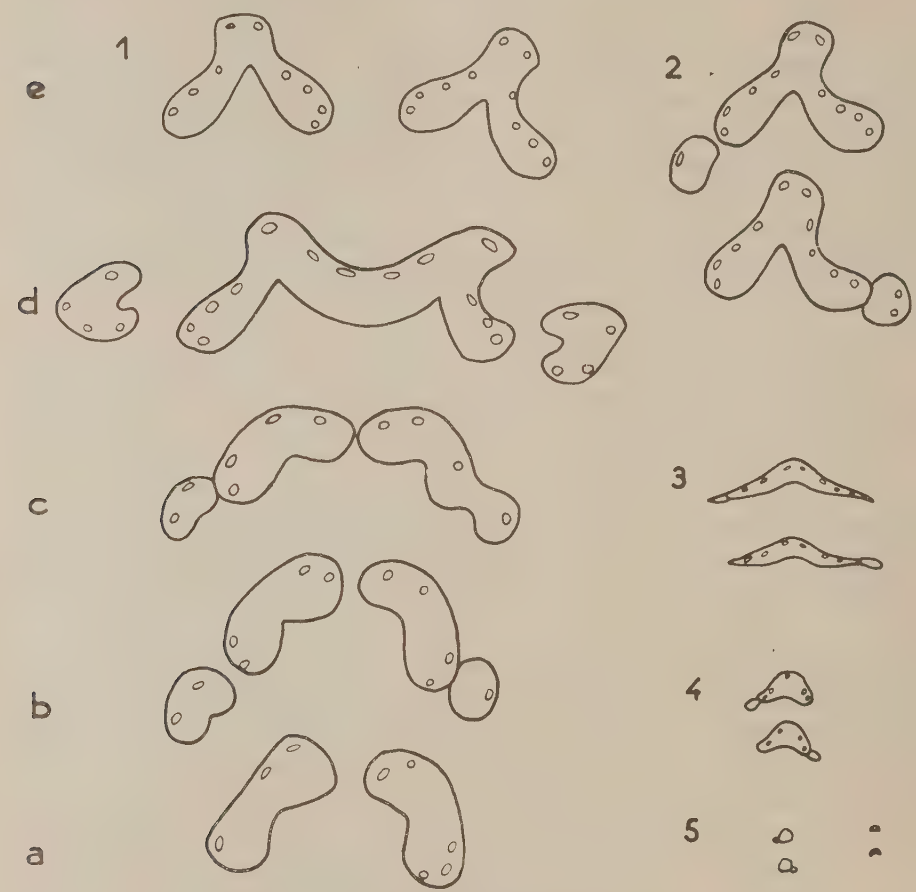


Fig. 1 à 5. — Course du système vasculaire dans un pétiole de *Lyginopteris oldhamia* Binney (× 20).
Fig. 1. — Rachis principal.
Fig. 2. — Rachis primaires.
Fig. 3. — Rachis secondaires.
Fig. 4. — Rachis tertiaires.
Fig. 5. — Rachis quaternaires et folioles.
L'observateur étant supposé situé au centre de la tige, les faisceaux vasculaires ont été représentés la face inférieure tournée vers l'extérieur.

sub-opposés (situés sur le rachis principal de la fronde avant la bifurcation).

Dans un plan encore supérieur, les deux faisceaux s'unissent par leur bord latéral en un W (*fig.* 1, *d*), près du bord externe duquel se rencontrent dix à douze lacunes parenchymateuses mésarches. A partir des branches

libres du W, naissent deux faisceaux latéraux qui se rendront dans les derniers pétioles secondaires sub-opposés.

— Puis, la partie bombée centrale du W présente, en son milieu, une indentation préparant ainsi la scission du W en deux V à l'endroit de la bifurcation du rachis principal (*fig.* 1, *e*).

2° Dans une section de rachis primaire, le contour du faisceau a donc l'aspect d'un V (*fig.* 2) avec de nombreuses lacunes : six à huit (dont deux au sommet). L'extrémité de chaque branche du V individualise successivement les faisceaux destinés aux pétioles secondaires alternes.

3° Les pétioles secondaires sub-opposés et alternes montrent toujours un faisceau en V qui, outre ses dimensions moindres, a des bras plus écartés (*fig.* 3). Les groupes de protoxylème existent encore; par contre, les lacunes parenchymateuses leur correspondant sont bien moins discernables.

4° Dans les pétioles tertiaires (*fig.* 4), la concavité du V est à peine accusée. Le faisceau devient plus trapu. On note seulement deux ou trois pointes de protoxylème.

5° Dans les rachis d'ordre quaternaire (*fig.* 5), le faisceau n'est plus qu'une très petite masse, presque circulaire pour se réduire finalement à quelques vaisseaux dans les folioles. Ces deux dernières ramifications du rachis ne montrent aucune trace de lacune parenchymateuse ni de protoxylème.

Le mode d'évolution du système vasculaire décrit ci-dessus peut subir quelques variations relatives à la forme des faisceaux ou à leur course même, laissant ainsi prévoir, soit des espèces différentes de *Lyginopteris oldhamia*, soit des changements de structure dans les pétioles selon le niveau d'insertion de leurs frondes le long de la tige.

(1) W. Scott, *Studies in Fossil Botany*, Londres, 1923, part II, p. 45.

(Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de Lille.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évolution cytologique de certains tissus staminaux de* Ribes rubrum *L.* (*Grossulariacées*) *pendant la période de vie ralentie*. Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Si les chondriosomes des archéspores sont peu nombreux, ils deviennent très abondants dans le cytoplasme des cellules mères. Par ailleurs, archéspores et cellules mères, qui vivent au ralenti pendant plusieurs mois, sont dépourvues de vacuoles.

Les bourgeons qui naissent au printemps sur les jeunes rameaux de Groseillier grossissent très lentement pendant huit mois; ils sont réputés être en vie ralentie. Un bon nombre d'entre eux évoluent en bourgeons floraux dont nous avons étudié une partie du développement (1). Nous

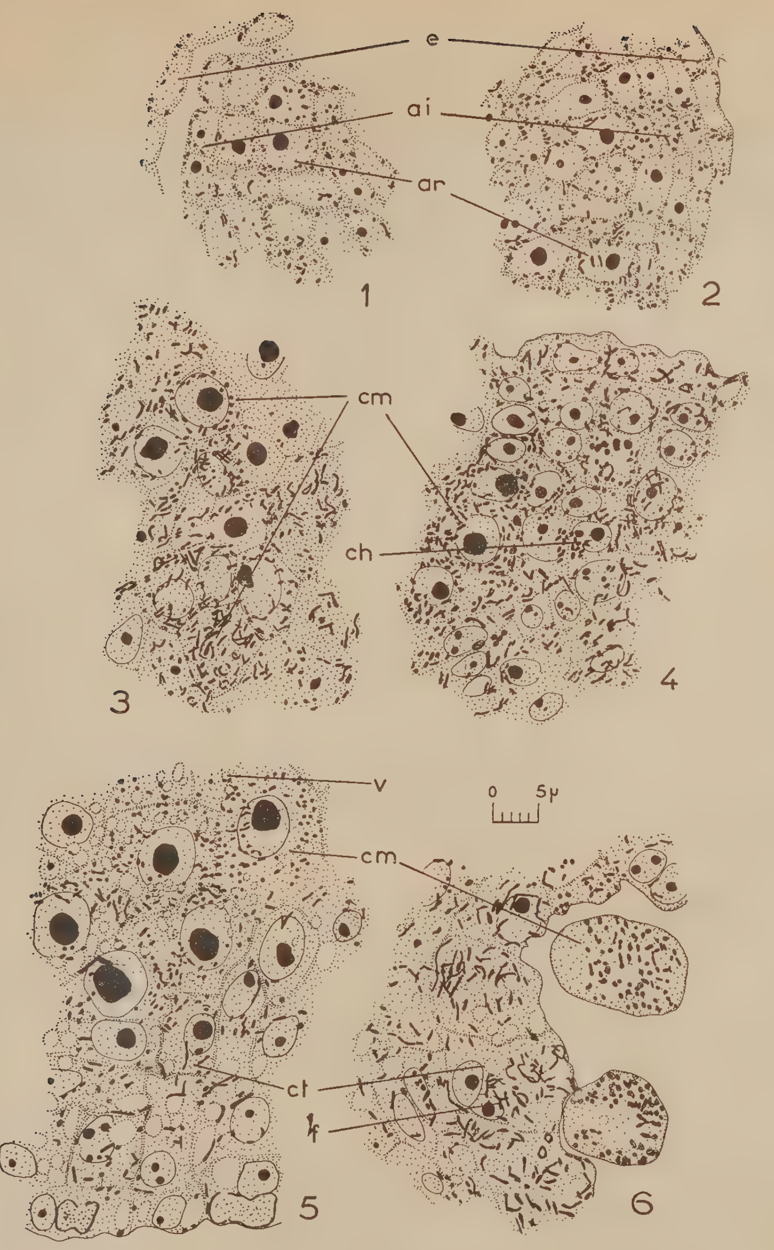
allons maintenant préciser les caractères cytologiques de quelques-uns de leurs tissus staminaux. En général, de telles cellules ont un contenu dense et colorable, un rapport nucléoplasmatique élevé. Petites, avec des membranes ténues, sans méats, un système vacuolaire réduit ou non décelable, elles conservent des caractères méristématiques malgré leur spécialisation commençante.

Les archéspores isodiamétriques et les cellules intermédiaires, aplaties radialement, ont toutes la même origine sous-épidermique. Leur chondriome granuleux, peu abondant, se localise dans des plages cytoplasmiques étroites, dépourvues de vacuoles, pincées entre noyau et parois (*fig.* 1 et 2). Dans les archéspores (*fig.* 1, *ar*), l'unique nucléole grossit fortement comme le noyau. Par des cloisonnements d'orientations variées, se forme un massif de cellules mères. Dans chacune d'elles, à la suite des mitoses successives, le nucléole s'hypertrophie encore (*fig.* 4). Puis, dans certaines plages cytoplasmiques pariétales des jeunes cellules mères en croissance, s'amassent des mitochondries et de petits bâtonnets (*fig.* 4, *ch*). La cellule mère adulte en possède bientôt une quantité importante; ils sont en général courts, mêlés à quelques filaments, et répartis d'une façon uniforme dans le cytoplasme. *La masse cytoplasmique s'est accrue, celle de la substance mitochondriale aussi.* Ce dernier phénomène est à rapprocher de la synthèse de matière mitochondriale nouvelle, au début de la germination [4].

Selon Wagner [5] et Py [6], ce « manteau mitochondrial » apparaît seulement au déclenchement de la méiose dans les plantes herbacées. Ici, il se constitue bien avant. Il est d'autant plus précoce que la fleur est placée plus bas dans la grappe, les étamines d'une fleur donnée étant toutes au même stade.

La cellule mère, dont le volumineux noyau va demeurer longtemps interphasique, ne possède toujours pas de système vacuolaire visible, de même que les cellules voisines, à l'exception toutefois de celles de l'épiderme et du connectif (*fig.* 4). Cet aspect se maintient pendant plusieurs mois sans changements importants. Tout au plus peut-on noter que les chondriosomes deviennent plus courts et que la proportion des mitochondries augmente.

Par contre, à l'approche de la réduction chromatique, de nombreuses petites vacuoles rondes se développent dans le cytoplasme (*fig.* 5). D'autres indices confirment l'avènement d'une évolution accélérée. Les chondriosomes s'hypertrophient légèrement en perdant un peu de leur colorabilité. La cellule s'isole de l'assise tapétale où le système vacuolaire s'est considérablement développé, et où de longs filaments ont remplacé beaucoup des chondriosomes préexistants (*fig.* 6). Les noyaux des cellules mères entrent alors en méiose.



Tissus staminaux dans des bourgeons floraux de Groseillier. Fig. 1, 2, 5, 6, Regaud, fuchsine d'Altmann; fig. 3, 4, Regaud, hématoxyline.

Fig. 1 (septembre) et fig. 2 (octobre). — Anthère d'une fleur du haut de la grappe : chondriome court et dispersé. *e*, épiderme; *ai*, assises intermédiaires; *ar*, archéspores.

Fig. 3 (octobre). — Anthères d'une fleur du bas de la grappe : cellules mères déjà différenciées, (*cm*), avec un chondriome abondant. *Ch*, chondriosomes.

Fig. 4 (novembre). — Amas de chondriosomes (*ch*) apparaissant lors du développement des cellules mères (*cm*).

Fig. 5 (février). — Apparition de nombreuses petites vacuoles (*v*).

Fig. 6 (février). — Cellules mères isolées : les vacuoles ont regressé; légère hypertrophie des chondriosomes; longs chondriocontes (*f*) dans les cellules tapétales (*ct*).

Au total, au cours de la longue période de vie ralentie, les cellules mères s'individualisent et s'accroissent par une élaboration considérable des substances qui forment les structures proprement vivantes (nucléole, noyau, cytoplasme, chondriome). Les inclusions paraplasmiques restent, au contraire, très discrètes. Contrairement aux embryons des graines qui passent en vie ralentie après avoir accumulé un paraplasme important, ces tissus staminaux développent au maximum leur substance vivante, et n'ont pratiquement que très peu de réserves.

(1) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2028.
(2) *Biologia generalis*, **8**, 1927, p. 15.
(3) *Rev. gén. Bot.*, **44**, 1932, p. 316.
(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2030.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'amphotéricine* B *sur le métabolisme respiratoire de* Candida albicans. Note de MM. **Édouard Drouhet**, **Léon Hirth** et Mlle **Geneviève Lebeurier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'amphotéricine B, polyène antifongique, provoque à des concentrations fongistatiques moyennes une exaltation des échanges respiratoires de *Candida albicans*; elle augmente de 73 % en absence de substrat carboné. A des concentrations fongicides, après une exaltation initiale, on observe une inhibition importante de la consommation d'oxygène.

L'amphotéricine B, antibiotique polyène, inhibe la croissance de nombreux champignons pathogènes, entre autres *C. albicans* (1), (2). Afin de saisir le mode d'action de cette substance, une série de recherches a été entreprise : les essais préliminaires concernant l'action de l'amphotéricine B sur le métabolisme respiratoire sont rapportés dans cette Note.

Matériel et méthodes. — *C. albicans* est cultivé à 30° dans un milieu liquide agité à base de $SO_4(NH_4)_2$, de glucose, de biotine et de sels minéraux. Lorsqu'on étudie les cultures jeunes, les prélèvements sont effectués 16 à 17 h après l'ensemencement ; pour les levures âgées on utilise des cultures de sept jours. Les levures lavées sont remises en suspension dans un tampon phosphate 0,01 M à pH 7,0 additionné ou non de glucose suivant les nécessités expérimentales. La concentration des suspensions de levures est évaluée par néphélémétrie ; la correspondance des densités optiques est établie avec le poids sec, l'azote total et la numération des cellules. Des concentrations identiques en levures sont utilisées pour toutes les expériences réalisées. Les échanges gazeux sont évalués par la méthode de Warburg. A cet effet, on dispose 2 ml de suspensions de levures représentant 2 mg de substance sèche dans des fioles de 13 ml. L'amphotéricine

en suspension dans du tampon phosphate, à des concentrations variées, est disposée dans l'appendice latéral et ajoutée aux levures une demi-heure après la fermeture des manomètres. La cupule centrale reçoit 0,20 ml de KOH ou H_2O à 20 %. Les quantités d'oxygène absorbé ou de CO_2 dégagé sont évaluées en fonction de l'azote total présent dans les suspensions de levures.

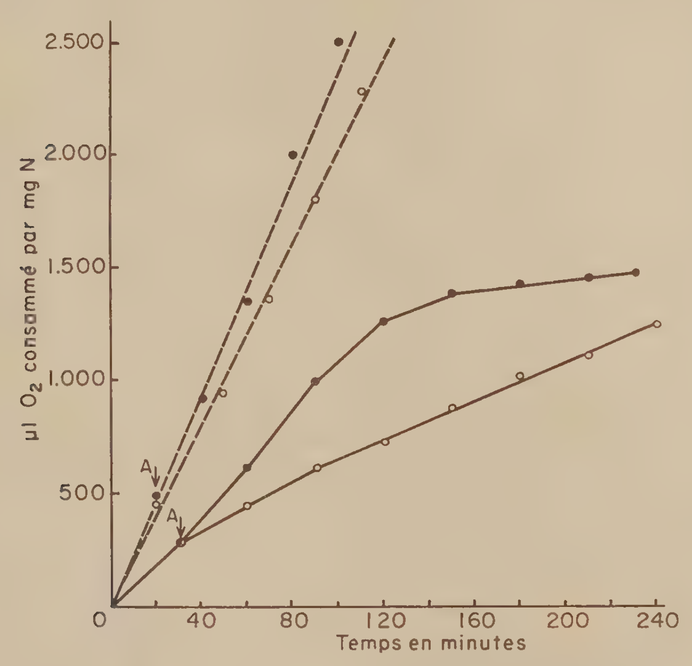


Fig. 1. — Influence de l'amphotéricine B sur la consommation d'oxygène par des suspensions de *C. albicans* (cultures jeunes).

En trait plein : suspensions dépourvues de substrat carboné;

En pointillé : suspensions contenant 1 % de glucose;

○ : suspensions de *C. albicans* témoins;

● : suspensions de *C. albicans* + amphotéricine à 50 µg/ml.

Résultats. — 1° L'emploi de l'azote comme coordonnée de référence ne fait apparaître aucune différence dans les quantités d'oxygène absorbé par les levures jeunes ou âgées.

2° Le tableau ci-après montre qu'en présence de 50 µg/mol de glucose, l'amphotéricine à des concentrations fongistatiques moyennes, provoque une exaltation de la consommation d'oxygène 100 µg/mol, cette exaltation diminue en fonction du temps; aux concentrations fongicides, après une exaltation initiale, on observe une inhibition importante de l'oxydation du glucose.

3° En absence de substrat carboné l'amphotéricine à la concentration

de 50 μg/ml provoque une exaltation des oxydations endogènes de l'ordre de 73 %. Ces résultats sont plus nets avec les levures jeunes qu'avec les âgées (fig. 1).

Concentration en amphotéricine B (μg/ml).	Taux d'exaltation (+) ou d'inhibition (—) en fonction du temps, de la consommation d'oxygène par des suspensions de *C. albicans* en présence de glucose :			
	30 mn.	120 mn.	200 mn.	310 mn.
7	0	0	0	–
23	+14%	+19%	+ 6%	–
50	+20	+14	+11	–
100	+14	0	—10	—40%
150	+14	0	—10	—40

4° La figure 2 montre qu'en présence de glucose les quotients respiratoires des cultures jeunes sont moins élevés que ceux des cultures âgées

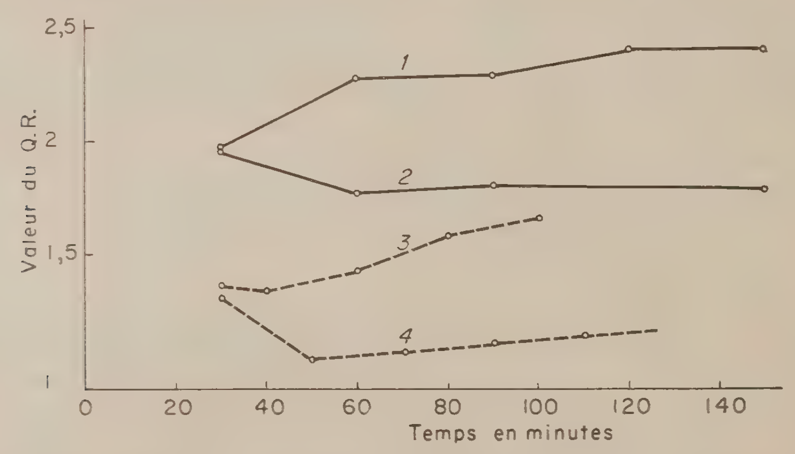


Fig. 2. — Influence de l'amphotéricine B sur le Q. R. de suspensions de *C. albicans* en présence de 1 % de glucose.

1, suspensions de levures âgées + amphotéricine à 50 μg/ml;
2, » » » témoins;
3, » » jeunes + amphotéricine à 50 μg/ml;
4, » » » témoins.

mais que l'amphotéricine augmente pratiquement de la même façon le quotient respiratoire (Q. R.) des deux types de levures. Des résultats identiques ont été obtenus en absence de glucose, mais la valeur des Q. R est légèrement inférieure à 1 et diminue régulièrement.

En conclusion. — Lorsque les suspensions de levures respirent en présence de glucose, l'utilisation de ce dernier est favorisée par l'addition d'amphotéricine; si les suspensions sont dépourvues de substrat carboné, l'utilisation des réserves, et particulièrement des réserves glucidiques,

est accélérée. L'action de l'amphotéricine B peut être attribuée dans ce dernier cas, soit à une exaltation de l'activité de certains enzymes cellulaires, soit à une action directe sur la mobilisation des réserves.

(1) W. Gold, H. A. Stout, J. F. Pagano et R. Donovick, *Antib. Ann.*, 1955-1956, p. 579.
(2) J. Vandeputte, J. L. Watchel et E. T. Stiller, *Antib. Ann.*, 1955-1956, New-York, Med. Encyclop., 1956, p. 587.

(Service de Mycologie et de Physiologie végétale, Institut Pasteur.)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Formation de noyaux partiellement diploïdes au cours du phénomène de Buller.* Note (*) de Mlle **Nicole Prud'homme** et Mme **Madeleine Gans**, transmise par M. Lucien Plantefol.

Dans certains cas de « phénomène de Buller » avec noyaux incompatibles, les recombinaisons chromosomiques décelées correspondent à la formation de noyaux partiellement diploïdes.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré qu'un des noyaux de type nouveau formé à la suite du phénomène de Buller incompatible tirait vraisemblablement son origine d'une recombinaison chromosomique entre les deux noyaux du dicaryote. Pour vérifier la généralité de ce mécanisme, nous avons répété nos expériences qui consistaient à confronter une colonie monocaryotique $sor^r A_2 B_1 on^+ k^+$ avec un dicaryote ($sor^s A_1 B_1 on k + sor^s A_2 B_2 on^+ k^+$).

Nous avons obtenu deux nouvelles touffes dicaryotiques ($sor^r + sor^s$) qui ont donné, après fructification, des colonies filles monospores montrant les ségrégations suivantes :

	Touffe III.	Touffe IV.
k	21	41
k^+	32	43
sor^r	20	18
sor^s	24	21
A_1	16	24
A_2	19	28
on	7	28
on^+	53	84
B_1	23 ($4 on + 19 on^+$)	35 ($8 on + 27 on^+$)
B_2	10 (on^+)	16 (on^+)
$B_1 B_2$	2 (on^+)	1 (on^+)

Note. — 1° Seules les colonies on^+ ont été subdivisées dans ce tableau en k et k^+.

2° Le groupe sexuel et la sensibilité au sorbose n'ont pas été établis pour toutes les colonies.

3° Les mycéliums marqués $B_1 B_2$ peuvent être dicaryotisés à la fois par les souches B_1 et B_2.

Nous avons également isolé d'une fructification de la touffe III, deux tétrades complètes qui étaient phénotypiquement :

$$\text{Tétrade 1.}\left\{\begin{array}{l} k\ \ A_2B_1B_2on^{+} \\ k^{+}A_1B_1B_2on^{+} \\ k\ \ A_2B_1on \\ k^{+}A_1B_1on \end{array}\right. \qquad \text{Tétrade 2.}\left\{\begin{array}{l} k\ \ A_1B_1on^{+} \\ k\ \ A_2B_1on^{+} \\ k^{+}A_1B_1on \\ k^{+}A_2B_1on \end{array}\right.$$

Deux constatations s'imposent :

1° Alors que les ségrégations de A_1 et A_2, k et k^{+}, sor^{s} et sor^{r} sont des ségrégations normales d'un diploïde A_1/A_2 ; $k\,k^{+}$; sor^{r}/sor^{s}, celles de B_1 et B_2 et de on et on^{+} sont aberrantes. Elles se rapprochent de celles d'un triploïde $B_1on/B_1on^{+}/B_2on^{+}$.

2° Certaines colonies monospores sont compatibles à la fois avec B_1 et B_2. On est tenté d'attribuer cette double compatibilité à la présence d'un nouvel allèle (B_x), mais cette hypothèse n'explique pas les ségrégations aberrantes observées. Comme on verra, la double compatibilité est, en réalité, due à la présence simultanée de B_1 et B_2 dans des descendants de trisomiques.

En effet le croisement de colonies monospores à double compatibilité et de phénotype on^{-}, avec des souches sauvages, a donné, parmi les descendants, des colonies on. De plus, les ségrégations de on et on^{+} étaient aberrantes, ainsi que celles de B_1 et B_2. Les cinq tétrades suivantes ont été isolées; elles proviennent du croisement d'une colonie phénotypiquement $kA_1B_1B_2on^{+}$ par une souche sauvage A_2B_1.

$$1.\left\{\begin{array}{l} k\ \ A_2B_1on \\ k^{+}A_2B_2on^{+} \\ k^{+}A_1B_2on^{+} \\ k\ \ A_1B_1on \end{array}\right. \qquad 2.\left\{\begin{array}{l} k^{+}A_2B_1on^{+} \\ k^{+}A_1B_1on \\ k\ \ A_1B_1on^{+} \\ k\ \ A_2B_1on \end{array}\right. \qquad 3.\left\{\begin{array}{l} k^{+}A_2B_2on^{-} \\ k\ \ A_2B_1on^{-} \\ k\ \ A_1B_1on^{+} \\ k^{+}A_1B_2on^{+} \end{array}\right.$$

$$4.\left\{\begin{array}{l} k\ \ A_2B_1B_2on^{+}(B_1on/B_2on^{+}) \\ k^{+}A_1B_1on^{+} \\ k\ \ A_2B_1B_2on\ (B_1on/B_2on) \\ k^{+}A_1B_1on^{+} \end{array}\right. \qquad 5.\left\{\begin{array}{l} k\ \ A_1B_1on^{+}(B_1on/B_1on^{+}\text{? non vérifié}) \\ k^{+}A_2B_2on^{+} \\ k\ \ A_1B_1on^{-}(B_1on/B_1on\text{ ? non vérifié}) \\ k^{+}A_2B_1B_2on^{+}(B_1on/B_2on^{+}) \end{array}\right.$$

Il semble donc prouvé que les colonies monospores à double compatibilité portent en double au moins le segment chromosomique contenant les loci B et on, mais il est, pour l'instant, impossible d'affirmer que ce n'est pas le chromosome entier qui est en surnombre.

Le noyau partiellement diploïde est instable. En effet, les colonies monospores B_1/B_2 présentent souvent des secteurs plus vigoureux qui ne sont plus compatibles qu'avec B_1 ou B_2. L'un des segments présents en double dose peut donc se perdre au cours des mitoses.

A la lumière de ce résultat, nous nous sommes demandé si le nouveau type nucléaire trouvé dans les touffes dicaryotiques résultant d'une confrontation

de Buller incompatible ne passait pas toujours par un stade partiellement diploïde.

Ceci a effectivement pu être vérifié dans le cas de la deuxième touffe décrite antérieurement ([1]). L'analyse d'une fructification de celle-ci ayant montré la ségrégation normale de tous les gènes en jeu, nous avions été conduits à lui attribuer la constitution : $(sor^r A_2 B_1 on^+ k^+ + sor^s A_1 B_2 on^- k)$. Étant donné l'instabilité des noyaux partiellement diploïdes, il paraît possible qu'à l'origine, le génotype de la touffe II, comme celui des touffes III et IV, ait été $(sor^r A_2 B_1 on^+ k^+ + sor^s A_1 B_1 on B_2 on^+ k)$, et que le segment $B_1 on$ se soit perdu au moment de la formation de la fructification étudiée. La dédicaryotisation du mycélium de la touffe II conservé à basse température dès son isolement, nous a effectivement permis d'obtenir 16 colonies du phénotype $sor^s A_1 B_1 B_2 on k$ qui, croisées à des souches sauvages, ont donné une descendance de trisomique dans certaines des fructifications.

Il est donc clair que, dans trois touffes obtenues par confrontation de Buller incompatible, les nouveaux noyaux proviennent de recombinaisons chromosomiques entre les noyaux du dicaryote de départ, ces recombinaisons étant liées à la formation d'un diploïde partiel dont l'origine ne peut être actuellement précisée.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) M. GANS et N. PRUD'HOMME, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1895.

(*Laboratoire de Génétique Physiologique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'un alcaloïde identique à l'évoxanthine chez le* Teclea grandifolia *Engl.* Note de MM. **René Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Fabre.

Des racines de *Teclea grandifolia*, Rutacée de la Côte-d'Ivoire a été isolé à l'état cristallisé un alcaloïde de formule $C_{16}H_{13}NO_4$, possédant un groupement méthoxyle et une fonction méthylènedioxy qui d'après ses constantes physicochimiques a été identifié à l'évoxanthine isolée des feuilles et des écorces d'*Evodia xanthoxyloides* F. Muel.

Le *Teclea grandifolia* Engl. (Rutacées) est un arbrisseau de l'Afrique tropicale et équatoriale; les écorces de racine et les fruits sont utilisés par les indigènes comme anthelminthique. Grâce à des échantillons envoyés par l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (Mission Bouquet-Debray) l'étude chimique de cette espèce a pu être entreprise.

La recherche des alcaloïdes par les réactifs de Mayer et de Dragendorff s'est révélée positive dans tous les organes examinés : fruits, feuilles, écorces de tige et de racine, ces dernières étant les plus riches [au cours

de nos essais, nous avons eu connaissance d'un travail récent de Gellert [1] en Australie, qui signale la présence d'alcaloïdes chez les écorces de *Teclea grandifolia* mais n'a obtenu qu'un mélange amorphe]. Après diverses expériences, un alcaloïde cristallisé a pu être séparé par la méthode suivante : La drogue broyée est tout d'abord traitée dans un appareil de Soxhlet par l'éther de pétrole; ce solvant n'enlève que des traces d'alcaloïdes. Le marc séché est ensuite épuisé par l'acétate d'éthyle (trois traitements de 4 h); les solutés extractifs sont concentrés jusqu'au début de trouble. Après un séjour de la liqueur pendant 48 h au réfrigérateur, on élimine un précipité jaune crème qui ne renferme pas d'alcaloïdes. La solution éthéro-acétique concentrée est alors épuisée dans une ampoule à décantation par de l'acide chlorhydrique à 5 %; il se forme dans la phase aqueuse un précipité alcalin, jaune orangé. Ce précipité est recueilli sur filtre en verre fritté et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chlorhydrique saturée d'acétate d'éthyle. On sèche sous vide phosphorique et l'on obtient ainsi une substance cristallisée en fines aiguilles présentant les caractères d'un chlorhydrate d'alcaloïde (F 176° au bloc Maquenne) Rdt 0,30 %. Ce sel est recristallisé dans le méthanol (F 195°) et dans l'éthanol (F 201-202°). La base correspondante a été obtenue par addition à une solution à 1 pour 200 dans le méthanol de deux volumes d'eau distillée et d'un léger excès d'ammoniaque. Il se produit un léger précipité floconneux blanc jaunâtre, formé de fines aiguilles enchevêtrées, qui est recueilli sur plaque en verre fritté et séché; la base recristallisée dans le benzène bouillant fond à 218-219°, une seconde recristallisation dans l'éthanol n'élève plus sensiblement le point de fusion (220°).

Cette base bien cristallisée en aiguilles, jaune pâle, est insipide. Insoluble dans l'eau elle est peu soluble dans l'alcool à 96° auquel elle communique cependant une fluorescence bleue en lumière ordinaire, et bleu vert avec les rayons ultraviolets. Elle est plus soluble dans le méthanol et surtout dans l'acétone et le chloroforme.

Le spectre ultraviolet a été déterminé en solution à 1.10^{-5} dans le méthanol à l'aide du spectrophotomètre « UNICAM S. P. 500 » λ_{max} 275 et 400 mμ; λ_{min} 240, 330 et 440 mμ.

Le spectre infrarouge a été effectué sur une suspension dans le Nujol avec l'appareil de Baird; il existe des bandes d'absorption pour 6,3, 8,1, 9,1, 10,7, 11,6 et 13,3 μ.

En chromatographie ascendante sur papier (Durieux n° 122 ou Arches n° 301) avec comme solvant entraîneur le butanol acétique de Partridge ou le mélange : alcool isoamylique, éther de pétrole, acide acétique, eau (3-1-3-3) on obtient à 20°, une tache de R_f 0,87-0,89 de fluorescence bleu vert en lumière ultraviolette et de teinte rouge orangé avec le réactif de Dragendorff.

En électrophorèse sur papier (appareil de Machebœuf, tension de 400 V, solution d'acide formique à 10 %), cet alcaloïde ne fournit également qu'une seule tache (migration de 30 mm en 1 h).

L'analyse élémentaire (effectuée sur le produit séché sous 20 mm de mercure à 110° pendant 2 h) a donné les résultats suivants : $C_{16}H_{13}NO_5$, calculé %, C 67,84; H 4,58; N 4,94; trouvé %, C 67,19 et 67,13; H 4,72 et 4,75; N 5,12 et 4,99.

Le dosage des groupements méthoxyles (méthode de Viebock et Brecher) indique une teneur de 9,88 % (OCH_3, calculé %, 10,95).

Le réactif de Labat (acide gallique en milieu sulfurique) donne une coloration vert émeraude indiquant la présence d'une fonction dioxyméthylène.

Quelques sels ont été préparés : chlorhydrate (cristallisé dans l'alcool à 96°) F 202°; sulfate (recristallisé dans l'alcool) F 215°; picrate (méthanol) F 200°; picrolonate (méthanol) cristallisé en houppes F 178°.

D'après le point de fusion, le spectre ultraviolet, les résultats de l'analyse élémentaire, la présence de groupements méthoxyle et méthylènedioxy, cet alcaloïde semble identique à l'évoxanthine ou 1-méthoxy-2-3-méthylène-dioxy-10-méthyl-acridone. Cette base a été extraite d'*Evodia xanthoxyloides* F. Muel, par Hugues et Neill [2].

En dehors des racines, nous avons pu séparer cet alcaloïde des feuilles de *Teclea grandifolia*; d'après les résultats de l'électrophorèse, il semble aussi exister dans les fruits, mais il n'a pu être mis en évidence dans les écorces de tiges.

Enfin, signalons que des racines, déjà traitées par l'éther acétique, puis alcalinisées par l'ammoniaque et épuisées par le chloroforme, ont pu être séparées des bases amorphes, présentant les réactions colorées des alcaloïdes indoliques (en particulier avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde sulfurique et le réactif phosphovanillique) et dont l'étude est en cours.

(1) E. Gellert, *Austral. J. Chem.*, 1957, **10**, p. 209.
(2) G. K. Hugues et K. G. Neill, *Austral. J. Sc. Research*, A_2, 1949, p. 429.

(Laboratoire de matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des éthers méthyliques des inositols dans quelques groupes botaniques.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le présent travail expose les résultats de la recherche des cyclitols dans des plantes appartenant à quatre groupes botaniques : Conifères, Ulmacées, Protéacées, Cistacées et familles voisines.

Les méthodes d'extraction et d'identification ont déjà été décrites. La technique d'épuisement à l'acétone, sans fermentation ni défécation, a été appliquée à toutes les plantes examinées. En outre, la technique avec fermentation, défécation et épuisement de l'extrait incorporé au sable, a été appliquée à un bon nombre de cas, soit pour déceler de très faibles quantités de cyclitol (ou vérifier son absence), soit pour obtenir plus rapidement une plus grande quantité de cyclitol pur.

1. *Conifères*. — La répartition du pinitol et du séquoyitol chez les Gymnospermes a déjà fait l'objet de plusieurs Notes [1]. Les compléments qui figurent ci-dessous s'appliquent à quelques espèces où la présence de ces composés n'avait pas été signalée, et en outre, aux rameaux ou cônes d'espèces dont les feuilles avaient déjà fourni du pinitol.

Le *d*-pinitol a été isolé des aiguilles de *Picea asperata* Mast., des tiges vertes feuillées de *Libocedrus decurrens* Torr., *Thuja gigantea* Nutt., *Cupressus lusitanica* Mill. var. *Benthami*, *Chamæcyparis pisifera* Endl. var. *filifera*, des rameaux de *Tsuga Sieboldii* Carr., *Pseudo-Larix Kæmpferi* Gord., *Sequoia gigantea* Torr., des épis d'étamines de *Cedrus Deodara* Loud., *Pinus nigra* Arn. var. *austriaca*, des cônes de *Picea asperata*, *P. mariana* B. S. P., *Tsuga Sieboldii*, *Larix europæa* DC., *Cedrus atlantica* Manetti, *Pinus Ayacahuite* Ehrenb., *P. montana* Mill., *P. Strobus* L. (rendements variables, parfois très faibles, en rapport avec l'état de maturation des cônes).

Le séquoyitol a été isolé des tiges vertes feuillées de *Sciadopitys verticillata* Sieb. et Zucc., *Juniperus chinensis* L. var. *Pfitzeriana*, *J. communis* L., *J. drupacea* Labill., des cônes de *Picea mariana*, *Tsuga Sieboldii*, *Pseudo-Tsuga Douglasii* Carr., *Larix europæa*, *Pinus Ayacahuite*, *P. Laricio* Poir. var. *corsicana*, *P. montana*, *P. Strobus*, *P. sylvestris* L. Identification : F 239°, concordance du spectre infrarouge avec celui du séquoyitol de *Sequoia sempervirens* [2]. Rendements très faibles, partout inférieurs à 0,02 pour 100 g sec.

Le pinitol et le séquoyitol coexistent dans les cônes de plusieurs espèces; ils caractérisent la biochimie des organes reproducteurs comme celle des organes végétatifs. Leur présence dans les cônes de Pinacées n'avait pas encore été signalée. Ces résultats ajoutent 4 nouvelles espèces (et une variété) de Conifères à pinitol, 13 nouvelles espèces à séquoyitol. Actuellement, chacun de ces deux cyclitols isomères a été rencontré dans 19 genres de Gymnospermes.

2. *Ulmacées*. — La liqueur acétonique d'épuisement d'une poudre de feuilles sèches de *Celtis occidentalis* ayant laissé déposer quelques cristaux de québrachitol, je me suis proposé de rechercher ce cyclitol chez d'autres espèces et genres de la même famille.

Les 19 Ulmacées examinées sont les suivantes : *Ulmus americana* L.,

U. campestris L., *U. fulva* Michx., *U. montana* With., *U. parvifolia* Jacq., *Celtis australis* L., *C. Biondii* Pampan., *C. Bungeana* Blume, *C. jessoensis* Koidz., *C. koraiensis* Nakai, *C. lævigata* Willd., *C. occidentalis* L., *C. pumila* Pursh, *C. p.* var. *georgiana* Sarg., *C. reticulata* Torr., *C. sinensis* Pers., *Pteroceltis Tatarinowii* Maxim., *Zelkova crenata* Spach, *Hemiptelea Davidii* Planch.

Le *l*-québrachitol a été isolé des feuilles de tous les *Celtis* et du *Pteroceltis* (soit 11 espèces et une variété). Les autres Ulmacées n'en ont pas fourni. Identification : F 193°, $[\alpha]_D - 80°$, concordance du spectre infrarouge avec celui du québrachitol d'*Aspidosperma Quebracho* (2). Rendements faibles : maximum 0,11 pour *C. Bungeana*.

La présence de québrachitol chez les *Celtis* montre un point commun avec le *Cannabis sativa* L. qui en renferme également; d'ailleurs, certaines systématiques placent les Celtidées et Cannabinées dans la famille des Urticacées. Le saccharose a été isolé à l'état cristallisé des feuilles des 19 Ulmacées étudiées.

3. *Protéacées.* — La présence de québrachitol dans les feuilles de *Grevillea robusta* A. Cunn. (E. Bourquelot et A. Fichtenholz, 1912) et celles d'*Hakea laurina* R. Br. (E. Bourquelot et H. Hérissey, 1919) m'a incité à examiner le *Banksia integrifolia* L. f., arbre d'Australie cultivé dans les serres du Muséum, seule Protéacée que je pouvais avoir à ma disposition. Le québrachitol n'y a pas été trouvé; par contre, le *l*-bornésitol a été isolé de ses feuilles (Rdt 0,15 %) et de ses rameaux (0,03 %). Identification : F 205°, $[\alpha]_D - 32°$, concordance du spectre infrarouge avec celui du *l*-bornésitol de *Lathyrus vernus* (2). La famille des Protéacées est la quatrième dans laquelle on signale le *l*-bornésitol. On peut présumer que les éthers méthyliques des inositols seront rencontrés chez d'autres Protéacées.

4. *Cistacées et familles voisines.* — La présence de pinitol chez les Cistacées m'a été révélée par une cristallisation observée dans la liqueur acétonique d'épuisement d'un *Helianthemum*. Il importait de rechercher ce cyclitol chez les plantes voisines.

Les 12 Cistacées examinées sont les suivantes : *Cistus laurifolius* L., *C. monspeliensis* L., *C. polymorphus* Willk., *C. purpureus* Lam., *C. salvifolius* L., *C. villosus* L., *Halimium umbellatum* Spach, *Helianthemum apenninum* Mill., *H. grandiflorum* Lam., *H. nummularium* Mill., *H. n.* var. *roseum* Schneid., *Fumana lævipes* Spach.

Le *d*-pinitol a été isolé des tiges vertes feuillées de l'*Halimium*, des quatre *Helianthemum* et de quelques hybrides horticoles. Les *Cistus* n'en ont pas fourni. Identification : F 186°, $[\alpha]_D + 65°$. Rendements faibles : maximum 0,30 pour *H. grandiflorum*. Le saccharose a été isolé de tous les *Cistus* étudiés.

La même recherche a été effectuée sur les feuilles (ou tiges feuillées)

des 25 espèces suivantes appartenant à des familles voisines des Cistacées et rangées comme elle dans le groupe des Pariétales (Engler) :

Actinidiacées : *Actinidia chinensis* Planch. — Théacées : *Camellia japonica* L.; *C. Sasanqua* Thunb.; *Visnea Mocanera* L. — Guttifères : *Hypericum elatum* Ait.; *H. patulum* Thunb.; *Androsæmum officinale* All. — Tamaricacées : *Tamarix gallica* L.; *T. juniperina* Bge; *T. odessana* Stev.; *Myricaria germanica* Desv. — Bixacées : *Bixa Orellana* L. — Violacées : *Hymenanthera crassifolia* Hook.; *Viola papilionacea* Pursh; *V. tricolor* L. — Flacourtiacées : *Hydnocarpus anthelminthicus* Pierre; *Kiggelaria africana* L.; *Flacourtia Rukam* Zoll. et Mor.; *Poliothyrsis sinensis* Oliv. — Stachyuracées : *Stachyurus præcox* Sieb. et Zucc. — Passifloracées : *Passiflora cærulea* L.; *P. edulis* Sims. — Loasacées : *Blumenbachia Hieronymi* Urb. — Datiscacées : *Datisca cannabina* L. — Bégoniacées : *Begonia semperflorens* L. et O.

Le pinitol n'a été rencontré dans aucune de ces plantes. Jusqu'à maintenant, chez les Pariétales, il est donc uniquement localisé dans les genres *Halimium* et *Helianthemum*.

Les feuilles, jeunes rameaux et écorces de rameaux âgés du *Kiggelaria africana* ont fourni une substance cristallisée identifiée au *d*-ononitol : F 173° (anhydre), $[\alpha]_D + 6°$, concordance du spectre infrarouge avec celui du *d*-ononitol d'*Ononis Natrix* ([2]) (Rdt 0,06 à 0,12 %). Le *d*-ononitol avait seulement été signalé chez quatre espèces de Légumineuses (*Ononis*, *Dolichos*, *Vigna*). Il est remarquable de le rencontrer chez une Flacourtiacée, famille très éloignée des Légumineuses.

En résumé, les cyclitols isomères suivants ont été isolés à l'état cristallisé : le *d*-pinitol chez les Conifères (*Libocedrus*, cônes de Pinacées) et les Cistacées (*Halimium* et *Helianthemum*), le *l*-québrachitol chez les Ulmacées (*Celtis* et *Pteroceltis*), le séquoyitol chez les Conifères (*Sciadopitys*, *Juniperus*, cônes de Pinacées), le *l*-bornésitol chez une Protéacée (*Banksia*), le *d*-ononitol chez une Flacourtiacée (*Kiggelaria*).

([1]) V. Plouvier, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 362; **236**, 1953, p. 317; **245**, 1957, p. 2377.

([2]) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

PHYTOCHIMIE. — *De la nature chimique de la lignine, chez les Angiospermes et les Gymnospermes.* Note de Mme **Marie-Thérèse Mazen-Papier**, présentée par M. René Souèges.

La réaction de Mäule permet de distinguer la lignine des Gymnospermes de celle des Angiospermes. On s'est efforcé de démontrer par chromatographie que l'apparition de vanilline et d'aldéhyde syringique à la suite de l'oxydation des tissus de jeunes plantes en voie de germination, correspond au moment où la réaction de Mäule se manifeste par une coloration rouge chez ces plantes.

Le terme de « lignine » qui a été utilisé dès le début du XIXe siècle par le célèbre botaniste Pyrame de Candolle, recouvre toujours une énigme. Les travaux nombreux effectués sur ce sujet et les remarquables progrès accomplis depuis quelques années dans la compréhension de la chimie de la lignine n'ont point encore éclairci tous les mystères.

En particulier, il n'existe que très peu d'informations sérieuses sur la nature chimique exacte des réactions colorées considérées comme spécifiques de la lignine par les botanistes.

L'une de ces réactions présente un intérêt particulier, c'est celle de Mäule qui permet de distinguer, dans les préparations histologiques, la lignine des Angiospermes de celle des Gymnospermes. Toutefois, la limite entre ces deux grands groupes de Phanérogames est loin d'être précise. Un certain nombre d'espèces (Gnétacées, quelques Angiospermes-Homoxylées) présentent des caractères botaniques (et sans doute histochimiques) intermédiaires entre ces deux groupes de plantes. En outre, pour une même plante, à quelque famille qu'elle appartienne, la complexité chimique de la lignine varie très sensiblement avec l'âge. Au cours de travaux précédents (1) il a été constaté que la lignification, chez les jeunes plantes en voie de germination, se développe de manière progressive. Si l'on suit ces étapes à l'aide de réactions colorées, on s'aperçoit que la réaction de Mäule ne devient positive (rouge pour les Angiospermes, brune pour les Gymnospermes) qu'au moment où la plante atteint un certain degré de développement (au bout de trois semaines environ pour le *Pisum sativum*).

D'autre part, Hibbert a fait remarquer que, à la suite d'une oxydation par le nitrobenzène alcalin, on obtient de l'aldéhyde syringique et de la vanilline à partir de la lignine d'Erable et seulement de la vanilline à partir de la lignine d'Épicéa. Cette constatation a conduit Towers et Gibbs (2) à suggérer que la réaction de Mäule, donnant une coloration rouge, est due à la présence du groupe syringile. Rapprochant ces faits, nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir si, au moment où la réaction de Mäule devient positive, on peut trouver dans le végétal soumis à l'oxydation, la présence d'aldéhyde syringique et de vanilline.

Dans ce but une série d'expériences a été entreprise sur de jeunes plantes de *Pisum* à divers stades de croissance, plantes qui ont été soumises à l'oxydation par le nitrobenzène alcalin. Les mélanges résultant de l'oxydation sont analysés par chromatographie sur papier. Les taches de référence sont constituées par une solution de vanilline du commerce et par le liquide résultant de l'oxydation par le nitrobenzène alcalin, de tissus de *Ligustrum vulgare*, plante riche en syringine, ceci afin de surmonter la difficulté qu'il y a à préparer artificiellement de l'aldéhyde syringique.

Les résultats de ces expériences ont montré que, au moins en ce qui concerne les jeunes plantes de *Pisum sativum*, les chromatogrammes ne révèlent pas trace d'aldéhyde syringique tant que la réaction de Mäule ne donne pas de coloration rouge (c'est-à-dire chez les plantes âgées de moins de trois semaines environ). Par contre, dans ce cas, on peut déceler la présence de vanilline.

Afin de confirmer plus complètement cette hypothèse, des travaux analogues ont été entrepris sur une série de plantes jeunes provenant de graines diverses. Parallèlement des recherches qualitatives sont en cours sur des espèces de Gnétacées, plantes dont la place dans la classification botanique est intermédiaire entre les Gymnospermes et les Angiospermes.

(1) M.-T. Mazen-Papier, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1953 (non publié); P. Nobécourt et M.-T. Papier, *Communication au* 77e *Congrès des Sociétés Savantes*,
(2) G. H. N. Towers et R. D. Gibbs, *Nature*, 172, n° 4.366, 1953, p. 25-26.
Grenoble, 1952, p. 239-243; P. Nobécourt et M.-T. Mazen-Papier, 7e *Congrès de l'Association technique de l'Industrie de Papeterie*, Paris, 1953.

(*École française de Papeterie à Grenoble. Laboratoire de Micrographie.*)

PHYTOCHIMIE. — *Sur les alcaloïdes du* Burasaia madagascariensis *D. C.* Note de M. **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

Après avoir isolé à l'état de sels naturels les alcaloïdes du bois de *B. madagascariensis*, nous avons identifié ces alcaloïdes à ceux du Colombo (*Chasmanthera palmata* Bn.) : palmatine, columbamine, jatrorrhizine.

Dans une récente monographie sur les plantes médicinales de Madagascar, Pernet (1) a confirmé qu'on doit à Boiteau (2) d'avoir attiré l'attention sur le *B. madagascariensis*. Cependant, si Boiteau a pu isoler à partir de racines un alcaloïde « la burasaïne, voisine de la berbérine », il n'en a donné aucune description. De même, Davidson (3) a utilisé ultérieurement le terme « burasaïne » pour désigner un extrait alcaloïdique de composition imprécisée. Nous avons donc décrit dans une Note préliminaire, sous le

nom de « burasaïne », l'alcaloïde le plus abondant du bois de *B. madagascariensis*. Nous avions indiqué comment, à la suite d'une double extraction par les solvants neutres, la chromatographie sur alumine nous avait fourni trois fractions alcaloïdiques colorées, la principale étant constituée par le nitrate d'une base quaternaire tétraméthoxylée. D'après l'analyse du sel naturel et du picrate nous avions attribué à cette base la formule : $C_{21}H_{24}O_4N—OH$.

BERBERINE → NO_3H → ACIDE BERBERIDIQUE

PALMATINE → NO_3H →

1. L'oxydation du nitrate naturel par l'acide nitrique dilué chaud fournit des cristaux brunâtres qui, après dissolution dans la potasse aqueuse et reprécipitation par un acide, se présentent sous forme de belles aiguilles dorées, F 255-257° (déc.), manifestant une vive fluorescence et répondant à la formule $C_{15}H_{17}O_6N$, calculé %, C 62,00; H 4,56; N 4,26; trouvé %, C 61,78; H 4,73; N 4,19. Cette substance possède deux groupes méthoxyles, OCH_3, calculé %, 18,7; trouvé %, 18,4, et une fonction acide dosable à froid; elle est l'homologue de l'acide berbéridique qui se prépare dans les mêmes conditions; on peut aussi lui attribuer une structure de bétaïne.

Les bétaïnes ainsi obtenues sont intéressantes pour l'étude analytique des alcaloïdes protoberbériques. En effet, à ce stade de dégradation, ceux-ci se différencient facilement par chromatographie sur papier; il suffit d'utiliser des solutions aqueuses d'électrolytes [5] très faiblement concentrées pour développer les chromatogrammes. De telles déterminations s'effectuent entièrement à l'échelle microanalytique lorsque l'oxydation est réalisée dans de petites ampoules scellées.

Le nitrate naturel conduit par hydrogénation à une base tertiaire

incolore, F 203-205°, dont le dérivé d'addition avec le sulfate neutre de méthyle correspond au méthyl sulfate de N-méthyl tétrahydropalmatine : $C_{21}H_{25}O_4N(CH_3)—SO_4CH_3$, H_2O proposé par Chiaki ( ) comme dérivé caractéristique de la palmatine.

Nous avons utilisé le perchlorate, F 261-263° (déc.), cristallisant anhydre, pour l'étude spectrale. Le spectre ultraviolet présente deux maximums vers 270, 348 mμ et trois minimums vers 250, 303, 382 mμ, caractéristiques du chromophore de la série de la berbérine. Finalement nous avons réalisé l'identification rigoureuse de la burasaïne avec la palmatine $C_{21}H_{22}O_4N$-OH, extraite du Colombo ( ), par comparaison des spectres infrarouges.

2. En reprenant par l'acide acétique un résidu amorphe (deuxième fraction) nous avons obtenu 300 mg de cristaux jaunes (0,04 % du bois sec), qui, après recristallisation dans l'éthanol et séchage à 105° sous vide répondent à la formule : $C_{21}H_{22}O_4N—Cl$, 1/2 H_2O, calculé %, C 63,66; H 5,81; N 3,52; Cl 8,68; trouvé %, C 63,37; H 6,02; N 3,78; Cl 8,8. La présence de quatre groupes méthoxyles ( ), la chromatographie du produit d'oxydation nitrique et le point de fusion du picrate seul et en mélange montrent que cette deuxième fraction est constituée par du chlorure naturel de palmatine cristallisant avec 2 mol d'eau.

3. Un éluat acétone-éthanol 9/1, livre après concentration la troisième fraction (0,16 % du bois sec) qui se présente sous forme d'aiguilles rouge orange, F 200-202° (déc.), répondant après séchage à 105°, sous vide à la formule $C_{20}H_{20}O_4N—Cl$, calculé %, C 63,26; H 5,36; N 3,73; Cl 9,51, trouvé %, C 63,56; H 5,65; N 3,77; Cl 8,65.

La composition de la base est confirmée par l'analyse du picrate, F 219-220°, $C_{20}H_{20}O_4N—C_6H_2O_7N_3$, calculé %, C 55,12; H 3,89; N 9,85; trouvé %, C 55,04; H 3,94; N 9,84; et par celle du nitrate, F 229-231° (déc.), qui après séchage à 105° sous vide répond à la formule $C_{20}H_{20}O_4N—NO_3$, calculé %, C 60,00; H 5,00; N 6,97; trouvé %, C 59,79; H 5,30; N 7,03.

L'indice de méthoxyle déterminé sur le picrate correspond à trois groupes OCH_3 : calculé %, OCH_3 16,4, trouvé %, 16,5. Pour une même série de chromatogrammes les R_f du produit d'oxydation nitrique sont peu différents de ceux de la bétaïne dérivée de la palmatine, mais ils leur sont systématiquement supérieurs, ce qui est l'indice d'une molécule moins substituée que dans ce dernier alcaloïde (3).

Dans le spectre ultraviolet on retrouve le chromophore de la série berbérique en milieu acide, par contre, en milieu basique on observe le déplacement de l'absorption maximum vers le visible. Le spectre infrarouge du perchlorate anhydre, F 283-284° (déc.), montre la présence d'une fonction phénol non substituée. Nous n'avons pu méthyler directement cette fonction, mais le traitement par le diazométhane de la base incolore obtenue

par hydrogénation : $C_{20}H_{23}O_4N$, F 222-224°, calculé %, C 70,38; H 6,75; N 4,11; trouvé %, C 70,22; H 6,96; N 4,28, nous conduit à la tétrahydropalmatine identifiée par son point de fusion (seule et en mélange) et par la détermination de l'indice de méthoxyle (calculé %, OCH_3 34,9; trouvé %, 34,7). La composition de la troisième fraction alcaloïdique correspond donc à celles des deux homologues monodéméthylés de la palmatine : la columbamine (OH en 3) et la jatrorrhizine (OH en 2). Les caractères des sels que nous avions préparés ne nous permettant pas d'identifier l'un ou l'autre isomère, nous avons repris minutieusement nos cristallisations. Nous avons alors constaté la présence de deux formes cristallines dans l'iodure et le perchlorate. Il ne nous a pas été possible de séparer ces fractions mais nous pouvons en déduire la présence d'un mélange de columbamine et de jatrorrhizine qui conduisent toutes deux à la tétrahydropalmatine.

(1) R. PERNET, *Mém. Inst. Sc. Madagascar*, B, III, 1957, p. 1-144.
(2) P. BOITEAU, *Exposition des simples de Madagascar*, Emyrne, Tananarive, 1942.
(3) S. DAVIDSON, *East Afr. Med. J.*, 22, 1945, p. 145.
(4) A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 496.
(5) A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 725.
(6) CHIAKI TANI et coll., *Yakugaku Zasshi*, 77, 1957, p. 326.
(7) J. LE MEN, Travaux inédits.
(8) L'indice de méthoxyle a été déterminé sur le nitrate obtenu par double décomposition avec NO_3Ag lors du dosage de Cl^-, OCH_3, calculé %, 29,8; trouvé %, 28,5.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.*)

AGRONOMIE. — *Horimologie industrielle de la banane. Oxygénisation et asphyxie contrôlées, éléments précieux des complexus de traitements.* Note de M. **ALEXANDRE TSALPATOUROS**, présentée par M. Roger Heim.

Les entrepositaires-mûrisseurs de bananes, pour tenir en laisse leurs fruits en fonction de la durée de conservation-maturation, supprimer les déchets imputables à leurs soins et prétendre au droit de créer leur propre label de qualité, doivent multiplier de plus en plus les éléments contrôlés de leurs complexus et choisir avec rigueur les périodes et les amplitudes de leurs alternances.

L'amélioration actuelle et future des conditions industrielles d'entreposage et de maturation de qualité, étant l'objet essentiel de nos recherches, nous avons été amenés (1) à choisir comme unité de matériel d'études le lot de régimes de bananes tel qu'il est arrimé dans l'espace clos et isolé de son entrepôt et baignant dans une ambiance à laquelle il est lié *in solidum* avec toute sa géométrie.

Notre préoccupation utilitaire nous amène aussi à préciser : que nous opérons au départ sur des lots concrets courants, placés approximativement dans leur contexte industriel, objectif, actuel, tels qu'ils sont et non pas tels qu'ils pourraient ou devraient être, et que les méthodes préconisées s'inspirent de simplicité et de facilité d'application, à prix de revient rentable, sans entraîner de perturbations majeures dans les habitudes acquises.

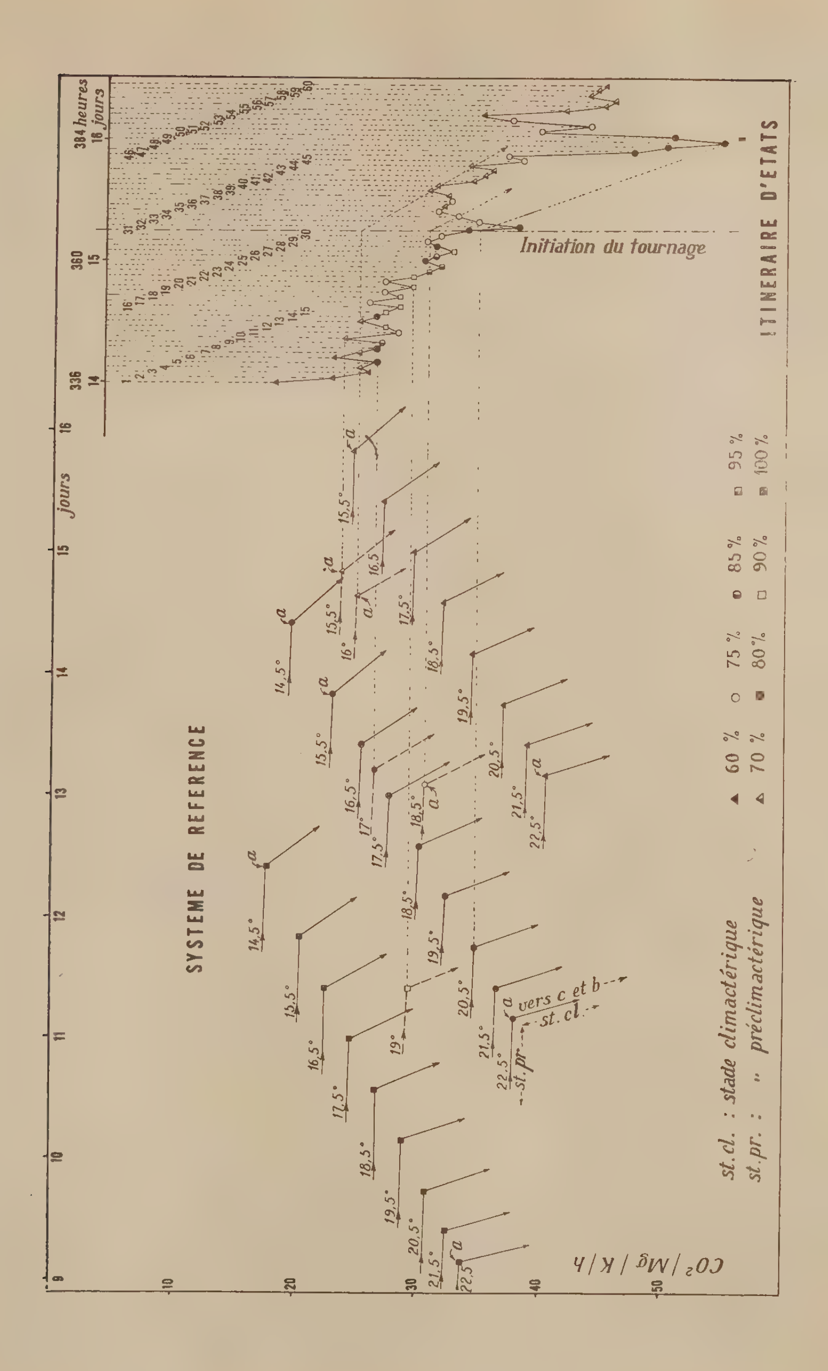
L'ambiance de l'entrepôt est rendue maniable de l'extérieur et nous sert tout à la fois de réseau de communications et de véhicule de transport des conditions imposées aux fruits.

Le lot ainsi défini est inconnu à son arrivée à l'entrepôt. En effet, outre que nous manquons absolument de critères fidèles pour le caractériser, nous constatons que la géométrie et la densité de son arrimage modulent et faussent toute prévision. Aussi, sommes-nous obligés, pour le connaître, de poser le diagnostic sitôt son introduction dans l'entrepôt et de le poursuivre aussi longtemps que nous le désirons tout en traitant puisqu'il est évident que tout traitement administré peut constituer une excitation diagnostique. Il suffit d'appliquer la méthode que nous avons déjà indiquée (2).

Oxygénation et asphyxie. — Nous avons vu également (3) comment les inversions des traitements ou alternances intervenaient dans l'homogénéisation du lot et comment (4) la conjugaison des mêmes traitements en complexus composés d'actions concourantes contrôlées amélioraient la qualité du fruit mûri. Aux éléments concourants des complexus déjà signalés qui sont le rafraîchissement, la faible hygrométrie, le brassage de désionisation et de destruction des réseaux diénergiques, d'une part, et le réchauffement, la forte hygrométrie, l'immobilité, l'ionisation ménagée avec constitution de réseaux diénergiques par mouillage, d'autre part, nous avons constaté que nous pouvions conjuguer efficacement l'oxygénation contrôlée et son inverse, l'asphyxie ménagée des ambiances.

Nous connaissons (5) les quantités de gaz carbonique émis en fonction de la durée de l'entreposage et de la température interne de l'entrepôt et nous constatons que si la densité d'arrimage est assez grande l'atmosphère interne devient vite asphyxique pour peu que nos besoins en chaleur et en ionisation nous obligent à maintenir les rampes de gaz allumées longtemps. Quelques heures, un jour tout au plus, suffisent pour cela.

Mais déjà, avant que l'atmosphère ne devienne presque complètement asphyxique, nous pouvons déceler la formation, pendant les périodes d'immobilité, de poches d'asphyxie localisée. Nous les combattons en augmentant la fréquence des inversions immobilité-brassage pour maintenir le lot en état d'homogénéité dynamique, sans évacuer le gaz carbonique, donc sans oxygéner et sans stopper ainsi la formation généralisée de


SYSTEME DE REFERENCE
ITINERAIRE D'ETATS
Initiation du tournage
jours
384 heures
16 jours
vers c et b
st.cl. : stade climactérique
st.pr. : " préclimactérique
60 %
70 %
75 %
80 %
85 %
90 %
95 %
100 %
CO² / Mg / K / h

potentiels d'oxydo-réduction que nous recherchons pour une maturation rapide. Dans ce cas donc, l'expérience montre que l'asphyxie *progressive*, uniforme, naturelle et même artificielle, se conjugue favorablement avec tous les complexus préclimactériques; et la *dégressive* naturelle, avec les climactériques. Au contraire, dans le cas de longue conservation-maturation, nous verrons que l'oxygénisation abondante s'impose jusqu'à l'état qui précède de quelques heures le tournage, où elle doit faire place à l'asphyxie pour être de nouveau administrée au cours du stade climactérique.

Itinéraire rapide. — Le graphique ci-avant représente un itinéraire synthétique de plusieurs lots, tous réputés très difficiles. Nous les avons arrimés de façon très dense et nous avons imposé le brassage aux états : 1 (température 14°), 3 (16°), 6 (15°), 10 (15,5°), 13 (16°), 17 (16,5°), 19 (17°), 21 (17°), 25 (18,5°), 29 (18,5°), 33 (19,5°), 36 (17,5°), 38 (17°), 39 (16°), 43 (17°), 44 (16°), 53 (16°), 54 (15,5°), 55 (16°), 59 (16,5°) et 60 (16°), pendant 1 h. Nous avons imposé l'immobilité aux points : 2 (15°), 9 (17,5°), 18 (18,5°), 20 (19°), 26 (19,5°), 28 (19°), 30 (19°), 35 (18°), 37 (18°), 40 (16,5°), 42 (17,5°), 45 (17°), et 52 (17°), pendant 1 h également. Puis nous avons imposé l'immobilité pendant 30 mn et le brassage pendant la demi-heure suivante aux points : 4 (16°) 5 (17°), 7 (16°), 8 (17°), 11 (17,5°), 12 (18°), 14 (17°), 15 (18°), 16 (18,5°), 22 (19°), 23 (20°), 24 (20,5°) 27 (20,5°), 31 (20°), 32 (20,5°), 41 (17°), 46 (18°), 47 (19°), 48 (20°), 49 (20,5°), 50 (19°), 56 (17°), 57 (17,5°) et 58 (17°); et enfin, 30 mn de brassage suivi de 30 mn d'immobilité aux points : 34 (18,5°) et 51 (18°). Par ailleurs, au stade préclimactérique, nous avons mouillé légèrement et surionisé en six points d'état de fin de brassage conjugué à une faible humidité; et nous avons oxygénisé aux seuls points 30, 31, 45, 48, 52, 56, 59 et 60; quant à tous les autres, nous avons imposé la semi-asphyxie progressive naturelle.

Une maturation de qualité remarquable était obtenue au bout de 60 h d'entreposage.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2404.
(2) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1746.
(3) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1334.
(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1218 et 2761.

RADIOBIOLOGIE. — *Sur la prévision de la limite d'accumulation, dans le sol et dans les récoltes, d'éléments radioactifs de longue période apportés à régime constant.* Note de M. **Georges Barbier**, Mme **Fernand Huguet**, M. **Georges Michon** et Mlle **Edwige Tyszkiewicz**, présentée par M. Francis Perrin.

Si un élément radioactif de longue période, tel que le strontium 90 et le césium 137 — les seuls produits de fission de l'uranium 235 envisagés

ici — est apporté au sol de façon continue, à raison d'une quantité constante, a, par unité de temps, et par unité de surface de sol, et si la seule cause de déperdition de ce radioélément est sa décroissance spontanée, de coefficient λ, la quantité accumulée dans le sol, N, au temps t, varie selon la relation :

$$dN = (a - \lambda N)\, dt \qquad \text{ou} \qquad a - \lambda N = a(e^{-\lambda t})$$

si $N = 0$ à $t = 0$. N augmente en tendant vers la limite a/λ (pour t infini). Cette limite ne sera pas sensiblement différente en cas d'apports discontinus, à la condition que l'intervalle de temps séparant deux apports successifs soit suffisamment petit, de l'ordre de l'année pour les éléments étudiés, la variation en dents de scie pouvant alors être assimilée à une variation continue.

La limite réelle d'accumulation ne peut être qu'inférieure à cette valeur, en raison des pertes par prélèvements des récoltes et par infiltration. Nous admettrons que ces pertes sont proportionnelles à N, dans des conditions pédoclimatiques et culturales données, pour la raison suivante : les masses de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs susceptibles d'être apportées au sol (sans envisager ici le cas d'apport accidentel massif) sont négligeables vis-à-vis de la plus petite masse de strontium ou de césium naturels qui ait été jusqu'à présent dosée dans des sols, d'après la bibliographie (1), (2). En conséquence, la distribution de ces éléments ne sera pas modifiée, et les coefficients de partage de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs entre différentes phases doivent être indépendants de la quantité accumulée, une fois les équilibres de dilution isotopique atteints. Nous avons vérifié au laboratoire que la fraction restée en solution de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs ajoutés (sans entraîneur) est indépendante de leur quantité, même dans un sol préalablement lessivé par une solution Cl_2Ca, qui élimine partiellement le strontium ou le césium préexistants.

Par ailleurs, la fraction de ces radioéléments exportée annuellement par les récoltes a été petite vis-à-vis de leur taux annuel de décroissance, dans des expériences culturales poursuivies à la Station Agronomique d'Avignon dans les conditions de la pratique, et comportant l'irrigation de légumes au moyen d'une eau additionnée de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs, en sol doué d'un pouvoir absorbant moyen. Le prélèvement de ^{90}Sr par les parties exportées des trois récoltes successives de la première année (salades, haricots, choux-fleurs) a été inférieur à 1,2 ‰ de la quantité appliquée depuis le début jusqu'à chaque récolte, et celui de ^{137}Cs inférieur à 2,3 ‰, pour la moyenne de trois modes d'irrigation, sans large variation d'un mode à l'autre. La deuxième année, l'ensemble des salades et des gousses de haricots a exporté moins de 1 ‰ de ^{90}Sr et moins de 0,5 ‰ de ^{137}Cs, alors que λ égale 2,48 % par an pour le ^{90}Sr et 2,1

pour le ^{137}Cs. En outre, l'infiltration de ces éléments dans la couche superficielle de ce sol fortement irrigué a été lente, comme dans des expériences de percolation au laboratoire en sol moyennement argileux; le strontium et le césium se comportent à cet égard comme d'autres cations voisins.

En définitive, la moyenne annuelle des pertes peut être exprimée par un terme $-\varphi N$ s'ajoutant à $-\lambda N$, φ apparaissant peu important vis-à-vis de λ; la limite d'accumulation devient $a/(\lambda+\varphi)$. Néanmoins quelques années d'observation de l'infiltration des radioéléments dans le sol en place sont nécessaires pour préciser la valeur de φ. Il ne semble pas qu'il y ait de difficulté sérieuse à prévoir avec une certaine précision le taux d'accumulation de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs, par rapport à l'apport moyen annuel supposé constant, dans des sols non sableux, à la limite ou au bout d'un temps donné.

Pour prévoir la marche de l'augmentation des radioéléments dans les récoltes en fonction de la quantité accumulée dans le sol, il semble indispensable de déterminer empiriquement, par des expériences culturales *in situ*, en terrains variés, avec cultures variées, la valeur d'un coefficient c défini comme suit :

$$c = \frac{\text{quantité de radioélément absorbée par unité de produit récolté}}{\text{quantité de radioélément dans l'unité de sol}}$$

en mètres carrés de sol par kilogramme de produit récolté, par exemple. Ce coefficient varie bien entendu selon le sol et les cultures. Ces expériences culturales devraient être poursuivies pendant un nombre d'années suffisant pour rendre homogène le mélange des radioéléments avec la couche labourée, et pour que les équilibres de leur rétention par les argiles des sols soient atteints, ce qui peut demander plusieurs années dans le sol en place, au moins pour le césium, qui est peu à peu fixé par le réseau cristallin des argiles illitiques.

Si la valeur mesurée de c se stabilise après quelques années, à la suite d'un apport initial unique, elle constituerait une base acceptable de prévision à plus long terme. La limite de la teneur en radioélément d'une denrée récoltée serait évaluée par l'expression : $ac/(\lambda+\varphi)$. Dans le cas de cultures irriguées, le rapport de la quantité de radioélément contenue dans 1 kg de denrée récoltée, à celle contenue en moyenne dans 1 l d'eau d'irrigation, serait, en désignant par d le débit annuel d'irrigation en litres par mètre carré, $cd/(\lambda+\varphi)$ à la limite.

Cette Note avait pour but de définir une méthode possible, et non d'apporter des résultats, nos expériences étant actuellement trop récentes et trop limitées.

(1) Pour Sr : J. M. Bowen et J. A. Dymond, *Proc. Roy. Soc. London*, 144, 1955, p. 355.
(2) Pour Cs : G. et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 553 .

ZOOLOGIE. — *Premières recherches sur le polytypisme d'*Idotea baltica (*Pallas*) (*Isopode Valvifère*). Note (*) de Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, présentée par M. Louis Fage.

I. baltica tricuspidata Dahl et *I. basteri* Audouin maintenues en élevage, dans des conditions identiques, conservent leurs caractères distinctifs, qui ont donc une valeur systématique réelle. Cependant, ces deux formes donnent facilement des hybrides féconds qui, à l'analyse biométrique, se révèlent intermédiaires entre les parents. Elles doivent être considérées comme deux sous-espèces géographiques d'*I. baltica*.

Depuis sa première description par Pallas (1772) ([1]), *I. baltica* a été signalée en de nombreux points du globe (côtes atlantiques de l'Amérique, côtes de l'Europe occidentale, mer Baltique, Méditerranée, mer Caspienne, mer Noire, mer Rouge, côtes australiennes). Malgré cette distribution très vaste, *I. baltica* fut considérée comme une espèce monotypique jusqu'en 1916.

A cette date, Dahl ([2]) scinda *I. baltica* en deux formes, l'une typiquement baltique — *I. b. baltica* Dahl —, l'autre de la mer du Nord — *I. b. tricuspidata* Dahl.

Plus tard, Arcangeli (1926) ([3]), puis Amar (1951) ([4]) proposèrent d'interpréter comme une simple variété géographique d'*I. baltica*, l'Idotée méditerranéenne décrite sommairement par Audouin (1827) ([5]) sous le nom d'*I. basteri* Audouin, mais sans apporter à l'appui de cette assertion aucun argument réellement probant.

Dans le cadre de mes recherches sur le polychromatisme des Idotées, j'ai effectué des récoltes abondantes d'*I. basteri* à Marseille. La comparaison de ces exemplaires d'*I. basteri* avec ceux d'*I. b. tricuspidata* montre, comme l'a noté Dollfus (1895) ([6]), que ces deux formes diffèrent par les deux principaux caractères suivants :

1° les individus des populations naturelles d'*I. basteri* ont une taille moyenne d'environ 1/4 plus petite que ceux des populations naturelles d'*I. b. tricuspidata*;

2° la pointe médio-distale du pléotelson dépasse assez peu les angles latéro-postérieurs chez *I. basteri* tandis qu'elle les dépasse largement, à taille égale, chez *I. b. tricuspidata.*

Lorsqu'on élève, dans des conditions identiques, des *I. basteri* et des *I. b. tricuspidata*, la première de ces dissemblances s'atténue. Au contraire, la différence des longueurs de la pointe médio-distale du pléotelson demeure inchangée. Ce fait établit la validité de la différence systématique reconnue, en dehors de tout essai d'analyse, entre *I. basteri* et *I. b. tricuspidata.*

Afin de préciser cette observation, des mesures ont été faites. La croissance de la pointe médio-distale l a été étudiée en fonction de la longueur L

du pléotelson (schéma). Au total, 204 individus d'*I. basteri* et 165 d'*I. b. tricuspidata* ont été mesurés.

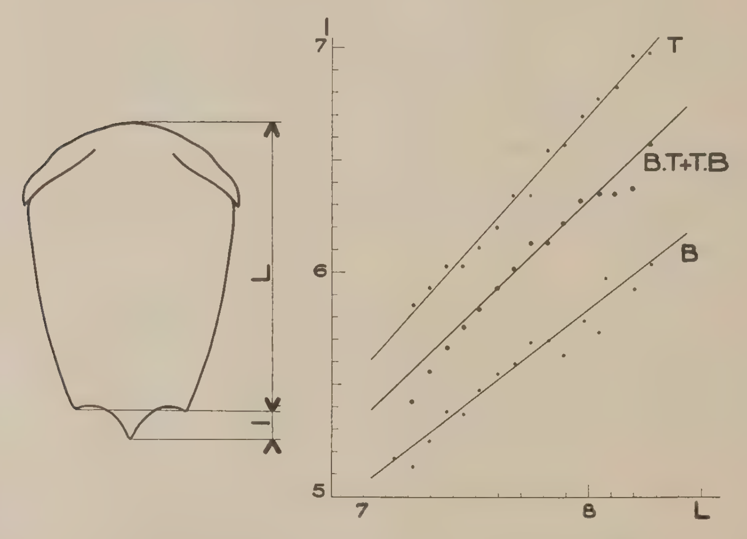
Les coefficients d'allométrie α et B, évalués par la méthode des moindres carrés, sont les suivants :

pour *I. basteri* :

$$\alpha \pm \sigma_\alpha = 0,76_9 \pm 0,03_6, \qquad B \pm \sigma_B = -0,32_3 \pm 0,27_7;$$

pour *I. b. tricuspidata* :

$$\alpha \pm \sigma_\alpha = 1,13_8 \pm 0,03_2, \qquad B \pm \sigma_B = -2,40_1 \pm 0,24_9.$$



Croissance relative de *l* en fonction de L, pour les mâles, chez les *I. b. tricuspidata* (T), les *I. basteri* (B) et leurs hybrides de première génération (B.T. et T.B.). Sur le schéma, définitions de *l* et de *L*.

L'observation sur le graphique des droites d'allométrie B et T relatives à *I. basteri* et *I. b. tricuspidata* et une application de la méthode de Reeve (1940) [7] montrent que les différences existant entre *I. basteri* et *I. b. tricuspidata*, pour le caractère considéré, sont significatives.

Malgré la garantie absolue qu'offrent les résultats précédents quant à une différence morphologique séparant *I. basteri* d'*I. b. tricuspidata*, le problème systématique reste posé de savoir si ce sont de bonnes espèces, comme l'a suggéré Audouin, ou des formes géographiques d'une même espèce, comme le pensent Arcangeli et Amar.

L'hybridation entre *I. basteri* et *I. b. tricuspidata* a été réalisée, au laboratoire, et réussit toujours. Il suffit pour cela d'isoler des ♀ vierges d'une forme avec des ♂ de l'autre forme. Les hybrides de première génération sont féconds entre eux et avec leurs parents. Je désignerai par B. T.

les hybrides issus du croisement ♀ *basteri* × ♂ *tricuspidata* et par T. B. ceux qui sont issus du croisement réciproque ♀ *tricuspidata* × ♂ *basteri*.

L'étude biométrique, pour *l* rapporté à L, des hybrides de F_1 a porté sur 168 B. T. et 115 T. B. Les droites d'allométrie tracées étant très voisines et leurs α respectifs ne présentant pas de différence significative, l'ensemble des hybrides B. T. et T. B. a été groupé en une population hybride unique dont les caractères biométriques sont les suivants :

$$\alpha \pm \sigma_\alpha = 0,97_1 \pm 0,03_1, \qquad B \pm \sigma_B = -1,44_8 \pm 0,24_5.$$

La valeur de α pour cette population hybride se situe entre les α correspondant aux populations parentes. Les hybrides, pour le caractère considéré, sont donc intermédiaires entre les parents.

La comparaison statistique des constantes d'équilibre pour chacune des formes parentes avec celle de la population hybride (B. T. + T. B.) montre qu'une différence de pente hautement significative existe entre les droites d'allométrie des hybrides et de chacune des Idotées parentes.

Les logarithmes des couples de mesures *l* et L qui correspondent aux individus de croisements de retour (hybrides de F_1 × *I. basteri* et hybrides de F_1 × *I. b. tricuspidata*) donnent deux nuages de points compris, pour le premier croisement, entre celui des hybrides et celui d'*I. basteri* et, pour le second, entre celui des hybrides et celui d'*I. b. tricuspidata*. Il n'existe donc pas de ségrégation simple des caractères parentaux dans les croisements de retour. La réalisation de la forme de l'extrémité distale du pléotelson est, par conséquent, sous la dépendance d'un système génique multifactoriel. L'identité statistique des hybrides B. T. et T. B. permet de conclure que ces systèmes géniques sont autosomiques.

On voit donc que si des différences morphologiques, peu importantes mais héréditaires, séparent *I. basteri* d'*I. b. tricuspidata*, ces deux formes donnent, cependant, au laboratoire des hybrides féconds. Nous sommes ainsi amenés, en toute rigueur, à interpréter *I. basteri*, forme méditerranéenne, comme une sous-espèce géographique d'*I. baltica*.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est donc démontré qu'*I. baltica* comprend au moins deux sous-espèces : *I. b. basteri* Audouin (côtes méditerranéennes de France, d'Italie et d'Afrique du Nord) et *I. b. tricuspidata* Dahl (tout le littoral de la mer du Nord et les côtes françaises jusqu'à la frontière espagnole).

Il faut attendre les résultats d'une analyse en cours, relative à la forme de la mer Baltique signalée par Dahl, et à une petite forme des étangs du Roussillon pour pouvoir se prononcer plus définitivement sur l'importance du polytypisme d'*I. baltica*.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Specilegia Zoologica*, 1, IX, Berolini, 1772.

(²) *Die Asseln oder Isopoden Deutschlands*, Iena, 1916.
(³) *Atti. Soc. Ital. Milano*, **68**, 1925, p. 4.
(⁴) *Thèse*, Université de Paris, 1951.
(⁵) *Planches de Savigny, Description de l'Égypte*, **22**, 1827.
(⁶) *Feuille Jeunes Naturalistes*, **291**, 1895.
(⁷) *Proc. Zool. Soc. London*, **110**, 1940.

(*Faculté des Sciences de Caen*
et Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.)

ZOOLOGIE. — *Ecto-parasitisme et absence de migration chez* Chthamalophilus delagei *J. Bocquet-Védrine, Cirripède parasite des Chthamales.* Note de Mme **Jacqueline Bocquet-Védrine**, présentée par M. Louis Fage.

Chthamalophilus delagei, parasite de *Chthamalus stellatus*, tout en présentant de réelles ressemblances avec les Rhizocéphales classiques, s'en écarte par son ecto-parasitisme, et par son développement s'effectuant sans migration au point où la cypris s'est fixée sur l'hôte.

En raison de ses caractères larvaires et de sa morphologie, notamment du type d'organisation de son sac extérieur, le *Chthamalophilus delagei*, parasite du Cirripède *Chthamalus stellatus*, a été rangé jusqu'ici (¹), (²), sans réserve explicite, parmi les Rhizocéphales. Cependant, l'absence manifeste de toute racine lui conférait dès l'abord un caractère très singulier, seulement réalisé chez *Duplorbis*, genre d'ailleurs insuffisamment connu et souvent placé en *incertæ sedis* au voisinage des Rhizocéphales.

Des recherches extensives poursuivies sur *Chthamalophilus*, en vue d'obtenir les différents stades du développement et de déterminer les relations existant entre le parasite et son hôte, m'ont permis de reconnaître deux faits nouveaux : malgré les apparences, *Chthamalophilus* est un parasite externe; cet ecto-parasite n'effectue aucune migration à l'intérieur de son hôte et se développe au point précis où la cypris dont il dérive s'est fixée sur le Chthamale.

L'implantation expérimentale des cypris n'a pu encore être obtenue, mais les arguments qui étayent ces conclusions résultent d'un examen minutieux de multiples coupes sériées pratiquées dans une centaine de Chthamales parasités portant, en dehors de parasites adultes, une gamme très complète des stades de développement du *Chthamalophilus*. Les plus petits parasites ainsi observés dépassaient à peine les dimensions de la cypris; ils se présentaient déjà sous l'aspect d'une masse ovoïde dépourvue de toute trace d'appendices.

Quel que soit le stade examiné, depuis le plus jeune jusqu'à l'adulte ayant complètement développé son sac extérieur, la masse, apparemment interne, est entièrement enveloppée par une formation épithéliale, en conti-

nuité parfaite avec l'épithélium sous-cuticulaire de l'hôte, qui s'invagine et se trouve progressivement refoulé. Le *Chthamalophilus* ainsi logé dans cette sorte de crypte qu'il s'est modelée, prend l'apparence d'un parasite interne alors qu'il demeure morphologiquement externe par rapport au Chthamale. Un tel épithélium, appartenant à l'hôte et entourant le para-



Chthamalophilus delagei, stades jeunes, entièrement infères, avec opercule recouvert d'un capuchon bactérien.
I. Parasite *in toto*, fixé sur le pénis d'un Chthamale (localisation exceptionnelle), vu par transparence au travers des tissus de l'hôte dont il a refoulé les fibres musculaires.
II. Parasite coupé suivant son grand axe (longueur suivant cet axe : 122 μ); l'épithélium de l'hôte, invaginé, entoure le parasite qui montre déjà la différenciation d'un nucleus.

site, n'a jamais été signalé ni autour des racines, ni autour de la masse où se différencie le nucleus, chez les Rhizocéphales, qui sont d'indiscutables endoparasites.

Afin d'éviter toute confusion de langage, je propose de qualifier d'*infère*, chez *Chthamalophilus*, la région enveloppée par l'épithélium de l'hôte et apparemment interne, qui correspond, avant la sortie du sac extérieur, à la totalité du parasite et qui, après la formation de ce sac extérieur, représente la partie d'ancrage, trophique, du parasite. Les mots « infère et extérieur » peuvent en gros être tenus pour analogues aux adjectifs « interne et externe » du vocabulaire classique relatif à la Sacculine.

La crypte où se trouve logé le *Chthamalophilus* jeune, entièrement infère, est obturée par un opercule apparaissant à la loupe binoculaire comme un disque jaunâtre, strié concentriquement. Les coupes montrent que cet opercule est conique, et qu'il est constitué d'anneaux successifs, de formation d'autant plus récente qu'ils sont plus marginaux, prenant au Mallory la même coloration que l'épicuticule. De multiples observations, qui seront détaillées ultérieurement, me conduisent à penser que cet opercule, toujours présent au-dessus des parasites même les plus petits, qu'il permet d'ailleurs de déceler, est sécrété par l'hôte. C'est sous l'opercule que se différencie très précocement le nucleus, sans qu'une cavité périsomatique apparaisse à un stade quelconque. Un tel dispositif operculaire ne se retrouve, à ma connaissance, chez aucun Rhizocéphale.

On voit que le *Chthamalophilus* infère se trouve emprisonné dès ses plus jeunes stades, entre l'épithélium du Chthamale et une formation exo-squelettique (l'opercule), sécrétée par ce dernier. Il devient dès lors difficile d'admettre qu'il passe par un stade interne pour redevenir secondairement ectoparasite dans des conditions aussi singulières. Outre qu'il ne subsiste aucune trace d'effraction au niveau de l'épithélium de l'hôte, les relations topographiques du parasite et de son hôte deviendraient incompréhensibles. D'ailleurs, malgré toute l'attention que j'ai portée à la recherche de stades internes, je n'en ai jamais observés.

D'autre part, l'absence de stade interne et de migration serait de nature à expliquer l'absence de racines chez *Chthamalophilus*. Enfin, une infestation de caractère ectoparasitaire, qui n'entraînerait aucune réaction d'immunité, permettrait d'expliquer le taux exceptionnellement élevé des infestations multiples que révèle l'étude des populations de Chthamales parasitées.

Les observations précédentes montrent que *Chthamalophilus*, tout en présentant, par certains traits de son organisation, une indiscutable parenté avec les Rhizocéphales, s'écarte nettement de ces derniers par son parasitisme qui nous apparaît entièrement externe et sans phase migratrice; elles imposent, de ce fait, un remaniement partiel de la classification des Cirripèdes parasites, remaniement qui sera proposé et discuté dans une prochaine Publication.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1545.
(2) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 484.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENTOMOLOGIE. — *Influence de la température et de l'insolation sur la migration des Bruches du haricot* (Acanthoscelides obsoletus *Say.*) *dans la nature.* Note de MM. **Jean Arnoux, Vincent Labeyrie** et **Pierre Maison**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La migration des Bruches dans les champs nécessite une température élevée et une insolation suffisante. Une formule de régression a pu être établie. Ces exigences écologiques peuvent expliquer l'absence d'attaques dans le Nord-Ouest de la France.

La contamination des cultures de haricots par *Acanthoscelides obsoletus* Say est provoquée essentiellement par des insectes ayant évolué depuis la récolte, dans les réserves de grains contenues dans les greniers.

Pour rechercher les facteurs réglant l'intensité de cette migration des adultes vers les champs, un sac de 50 kg de grains contaminés a été déposé en mars 1954, à la Station de Zoologie agricole de Pont-de-la-Maye, dans une cabane obscure munie d'une ouverture unique de 50 cm^2 sur laquelle était fixée une nasse. Les adultes contenus dans la nasse ont été comptés chaque soir. De très grandes différences, de l'ordre de 1 à 10, ont été observées fréquemment entre deux journées consécutives. Afin de déterminer les causes de ces variations, les captures quotidiennes ont été comparées en fonction de la température maximum et de la durée de l'insolation enregistrées au cours de la journée.

Les comptages postérieurs au 30 juin n'ont pas été utilisés, la diminution observée dans l'intensité des sorties à partir de cette date étant due à l'épuisement de la population du sac. L'action de ce facteur a été rendue négligeable pendant la période antérieure, en procédant à des analyses séparées pour chaque quinzaine.

Celles-ci ont porté sur l'observation simultanée pendant trois périodes consécutives de 15 jours (du 15 mai au 30 juin) de trois variables : y, nombre de Bruches sorties; x, durée de l'incubation; w, température maximum.

Les analyses de régressions simples et multiples, pour chacune des périodes et pour l'ensemble, sont données ci-dessous :

	Régressions simples.		
Période.	Insolation x.	Température maximum w.	Régression double.
15 au 31 mai.	$y=78{,}04x-162$	$y=75{,}26w-1139$	$y=39{,}28x+47{,}94w-842$
1 au 15 juin.	$y=31{,}23x+155$	$y=113{,}27w-2194$	$y=19{,}75x+107{,}62w-2192$
16 au 30 juin.	$y=77{,}84x-110$	$y=114{,}61w-2278$	$y=28{,}65x+87{,}66w-1851$
15 mai au 30 juin.	$y=64{,}27x-45$	$y-77{,}29w-1320$	$y=26{,}78x+59{,}90w-1118$

La régression de w est toujours très hautement significative.

La signification de la régression de x est moins élevée. Cette régression devient même non significative pour la première quinzaine de juin.

En calculant la régression double, on voit par ailleurs que la régression de x n'est significative, après ajustement de celle de w, que pour l'ensemble de la période d'observation.

L'équation de régression la plus vraisemblable est donc :

$$y = 26,78x + 59,90w - 118,$$

ce qui signifie que pour chaque augmentation de 1° C de la température maximum (à insolation constante), le nombre de Bruches sorties dans la journée augmente de 60 et pour chaque augmentation de 1 h de la durée d'insolation (à température constante), le nombre de Bruches sorties augmente de 27. Cependant ce dernier chiffre a une variance plus élevée et la réponse à une augmentation de la durée d'insolation est donc moins précise que celle provoquée par une élévation de la température.

Si l'on ne tient pas compte de la durée d'insolation, l'équation de régression devient :

$$y = 77,29w - 1320,$$

l'augmentation des sorties de Bruches par degré est donc de 77.

La différence avec le chiffre de 60 de la régression double provient de la liaison entre les facteurs température et insolation.

Valeurs des sorties de Bruches (y) calculées à partir de la formule de régression double.

$$y = 26,75x + 59,90w - 118.$$

Température (°C).	Nombre d'heures d'insolation (x). 0.	2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	16.
12	–	–	–	–	–	–	–	–	29
14	–	–	–	–	–	–	41	95	149
16	–	–	–	1	54	108	161	215	269
18	–	14	67	121	174	228	281	335	389
20	80	134	187	241	294	348	401	455	509
22	200	254	307	361	414	468	521	575	629
24	320	374	427	481	534	588	641	695	749
26	440	494	547	601	654	708	761	815	869
28	560	614	667	721	774	828	881	935	989
30	680	734	787	841	894	948	1 001	1 055	1 109

Le rôle primordial joué par la température s'explique non seulement par l'importance de la thermocinèse chez A. *obsoletus*, mais par son action parallèle sur l'éclosion même des adultes.

Il est remarquable que ces actions cumulatives de la température ne parviennent pas à masquer l'effet de la durée de l'insolation. Cette influence

est à rapprocher de celle de l'intensité de l'insolation, sur le choix du lieu de ponte de cet insecte dans les cultures d'haricots associées au maïs[1].

L'importance des facteurs mis en évidence confirme leur rôle dans l'éthologie des adultes de la Bruche du Haricot et par suite dans la délimitation de son aire de nocivité [2].

(1) V. Labeyrie et P. Maison, *C. R. Acad. Agr.*, 40, 1954, p. 733-736.
(2) V. Labeyrie, *C. R. Acad. Agr.*, 43, 1955, p. 590-593.

(*Station de Zoologie agricole du Sud-Ouest, I. N. R. A.*)

CYTOLOGIE. — *Quelques particularités de l'ultrastructure d'*Opalina ranarum *(Protozoa, Flagellata)*. Note (*) de Mme **Cécile Noirot-Timothée**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Sur le corps ovoïde et aplati d'*Opalina ranarum*, parasite du rectum de *Discoglossus pictus* ou de *Rana temporaria*, les flagelles sont implantés suivant des lignes sensiblement longitudinales séparées par de hauts et étroits *replis* de la pellicule (50 mμ d'épaisseur et 700 mμ de hauteur). Ces replis (*r.p.*, *pl.* I, II et III) s'étendent sans discontinuité d'une extrémité à l'autre du corps et se fusionnent lorsque celui-ci se rétrécit. Leur nombre peut varier de 1 à 20 entre deux lignes de flagelles, il est le plus souvent de 8 à 12. Chaque repli renferme un cytoplasme apparemment dépourvu de structure et une rangée axiale de fibrilles longitudinales, de structure tubulaire (cortex plus dense aux électrons que le centre) et mesurant environ 170 Å de diamètre. La fibre la plus interne court au niveau de la base des replis pelliculaires, ou parfois légèrement à l'intérieur du cytoplasme cortical; d'après Blanckart [1], elle serait reliée à ses homologues des replis voisins par l'intermédiaire d'un réseau fibrillaire peut-être neuromoteur, mais nous n'avons jamais observé une telle organisation, dont les photographies de l'auteur allemand n'apportent d'ailleurs pas une preuve bien convaincante.

Les flagelles sont séparés les uns des autres par de petits bourrelets transversaux réunissant les deux replis pelliculaires qui bordent la ligne de flagelles. Ces bourrelets renferment un cytoplasme qui est en continuité avec celui des replis mais on n'y distingue pas de formations fibrillaires; ils mesurent environ 250 mμ de hauteur. Ainsi se trouve délimitée une série de petits alvéoles d'où émergent les flagelles (*pl.* II, *fig.* 1).

Flagelles et blépharoplastes possèdent l'ultrastructure bien connue et désormais classique. De la base des blépharoplastes se détachent latéralement de courtes *fibres*, déjà observées par Pitelka [2] (*f.c.*, *pl.* II, *fig.* 1). Leur ensemble constitue une chaîne discontinue parallèle à la ligne des

blépharoplastes et qui correspond vraisemblablement à la « cinétodesme » de Chatton et Brachon ([3]).

Sous la pellicule, le cytoplasme est organisé d'une manière concentrique. Bien que les différentes couches ne soient pas séparées par des limites nettes, comme cela s'observe par exemple chez certains Ciliés ([4]), on reconnaît aisément trois zones possédant chacune une texture et des organites particuliers : ce sont : la région corticale, l'ectoplasme et l'endoplasme.

La *région corticale* montre toute une série d'inclusions dont la disposition apparaît très nettement sur les coupes tangentielles (*pl.* II); les plus caractéristiques sont des petits corps bacillaires, régulièrement alignés suivant des stries équidistantes, tendues entre deux lignes flagellaires contiguës, à la manière des barreaux d'une échelle. On distingue parfois à l'intérieur de ces corps bacillaires une ligne axiale plus sombre. Alternant avec les stries, on trouve, au moins dans la région la plus périphérique, des rangées de petites vésicules. Enfin les files de bâtonnets sont parfois bordées de chaque côté par une ligne fibreuse très fine.

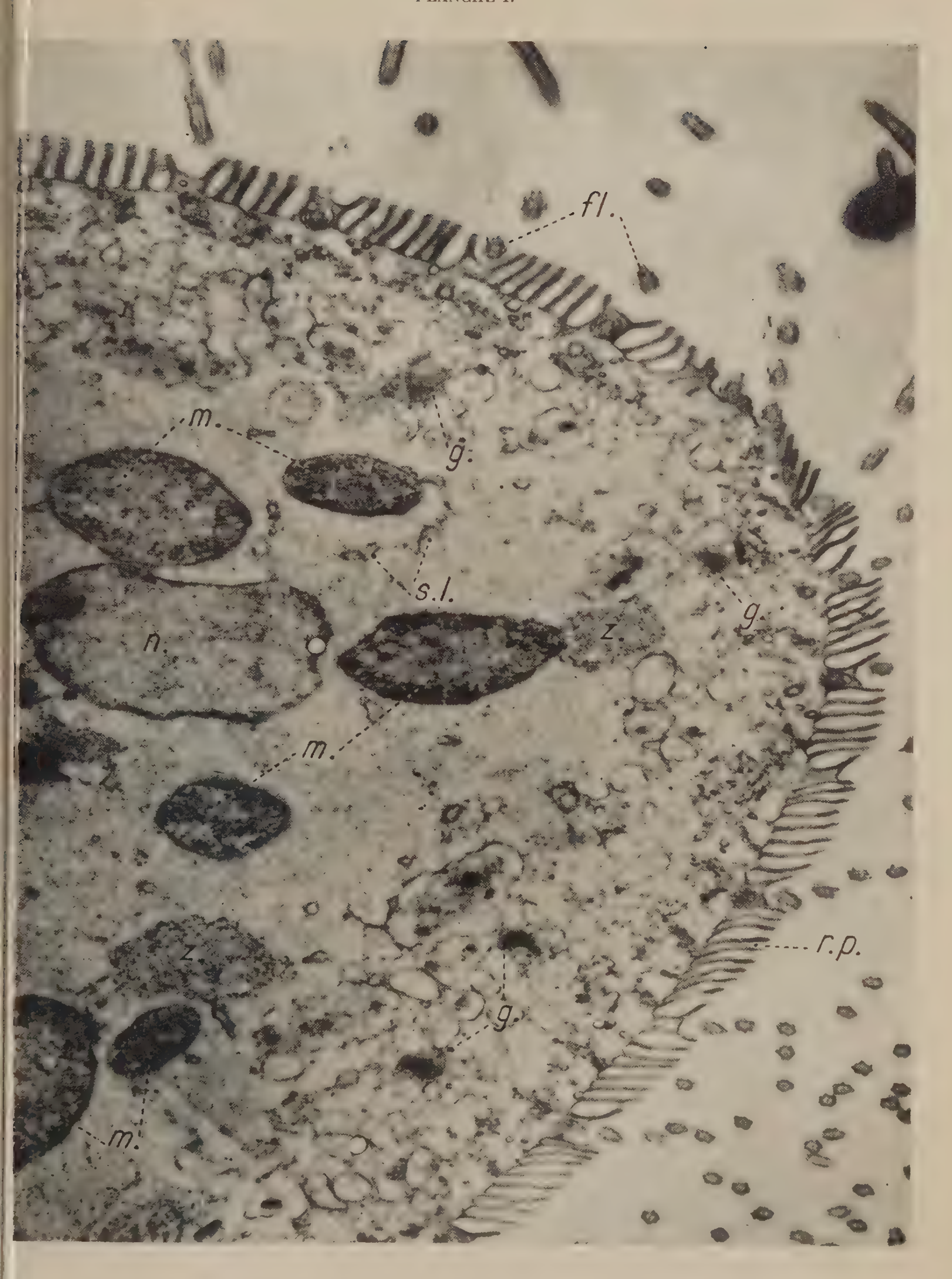
L'ectoplasme renferme : 1° de nombreuses inclusions, de taille variable, et qui sont peut-être des sortes de vacuoles; et 2° un très grand nombre de *dictyosomes* ou corps de Golgi (*g. pl.* I et III) disposés en une ou deux strates parallèles à la surface du corps. Chaque dictyosome est constitué typiquement par un empilement de saccules aux extrémités renflées et par un cortège de petites vésicules; l'ensemble des saccules affecte fréquemment une forme en croissant dans la concavité duquel se trouvent quelques vacuoles représentant la substance chromophobe.

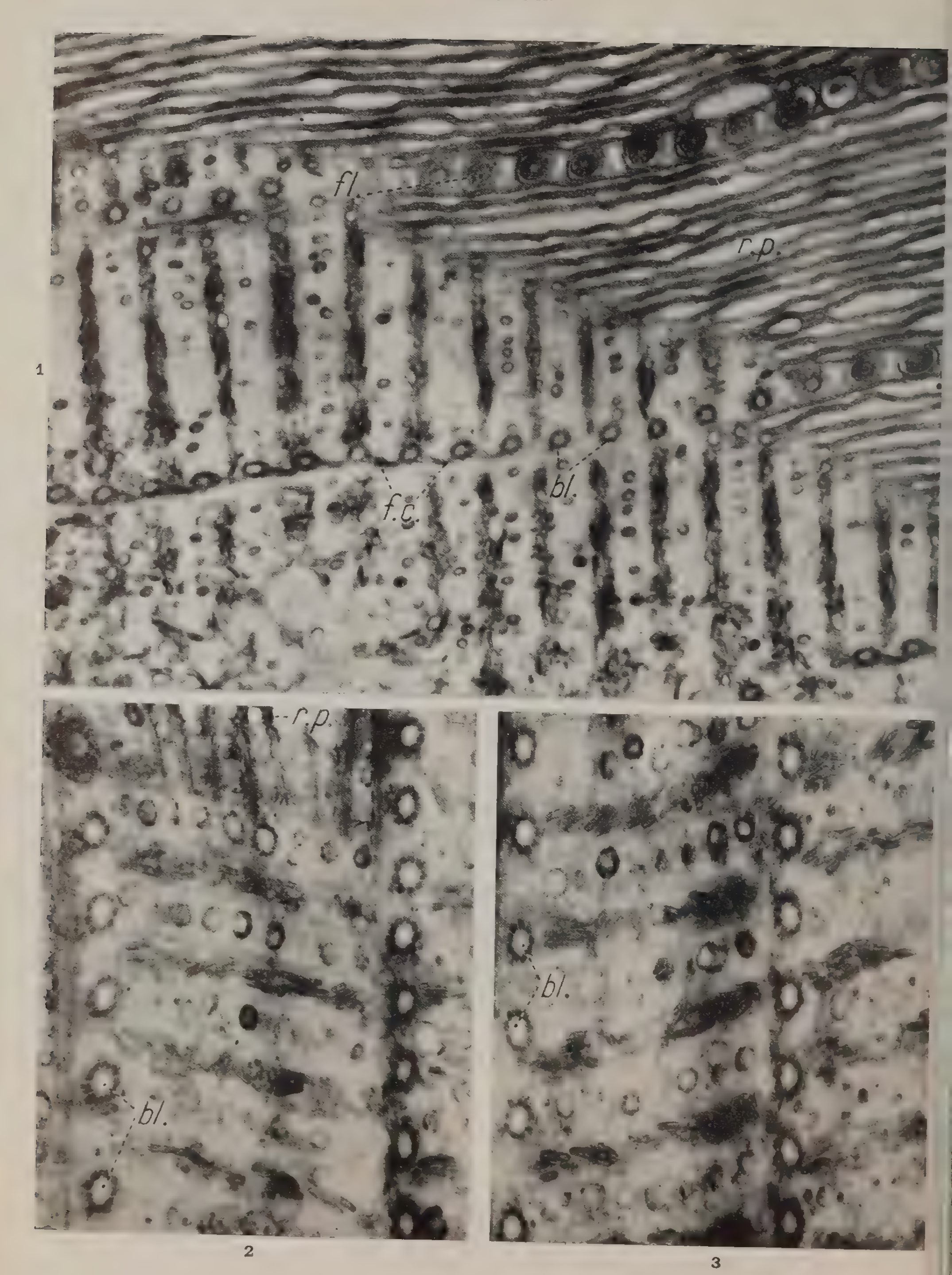
L'endoplasme contient de grandes inclusions aux contours parfois irréguliers mais le plus souvent circulaires (2 μ de diamètre en moyenne) : elles sont limitées par une membrane double et renferment une multitude de très fins tubules, ce qui autorise à les considérer comme des *mitochondries* (*m*, *pl.* I et IV). Elles semblent correspondre aux inclusions connues sous le nom de « corps de Zeller » ou « sphérules endoplasmiques » dont on ignorait jusqu'à présent la valeur exacte ([5]).

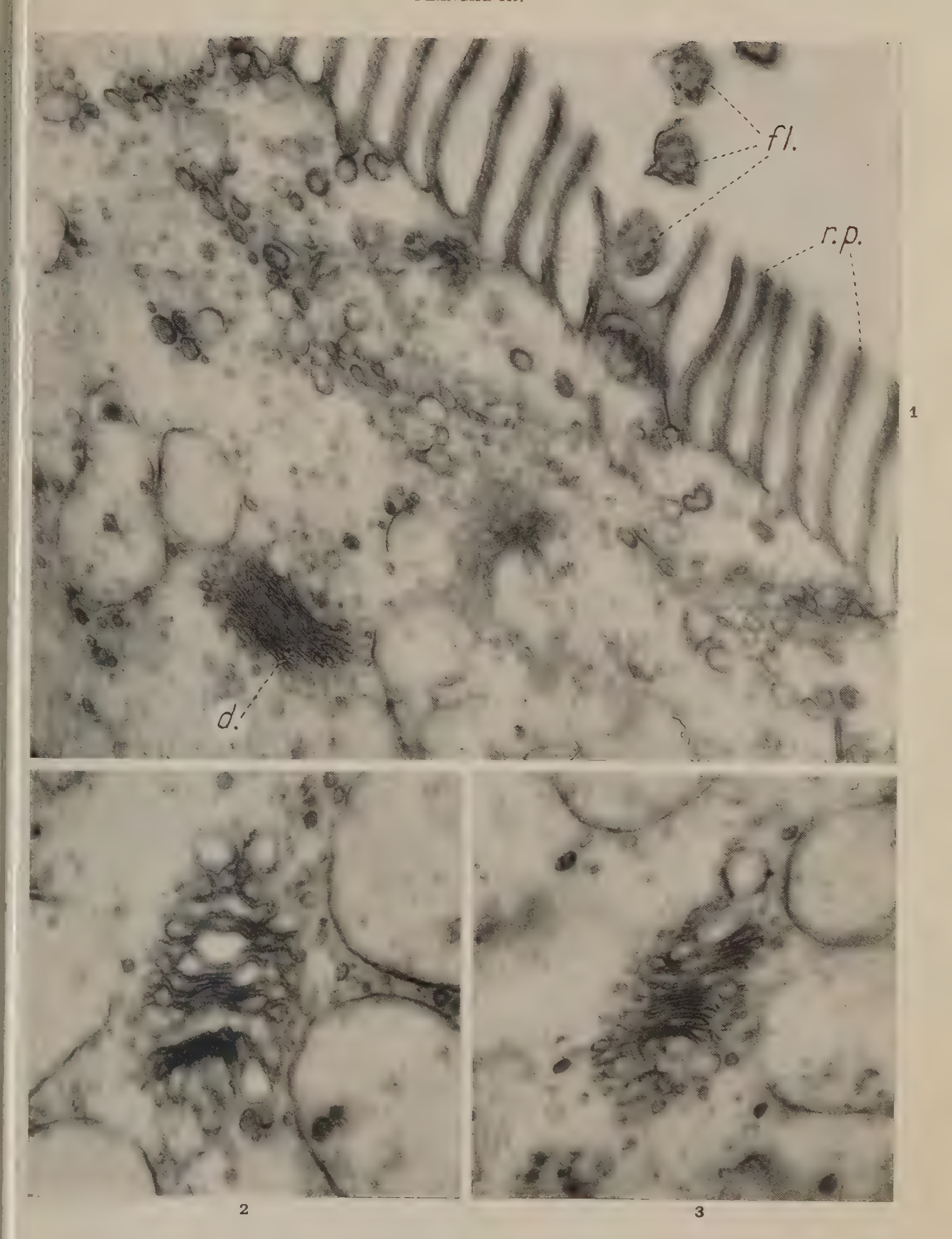
On trouve également dans l'endoplasme les noyaux (*n*, *pl.* I) avec leurs nucléoles appliqués contre la membrane, quelques saccules d'ergastoplasme (*s.l.*, *pl.* I et IV) et enfin des nuages de très petites vésicules (*x*, *pl.* I et IV) dont la signification nous échappe.

En terminant, nous voudrions insister sur deux aspects particuliers de l'ultrastructure d'*Opalina ranarum* : 1° les replis de la pellicule, qui rappellent dans une certaine mesure l'épicyte des Grégarines ([6]), augmentent considérablement la surface du corps, donc les possibilités d'échange avec le milieu extérieur; chez les Opalines, comme chez les Grégarines, il y a donc une adaptation certaine de la structure au mode d'alimentation par osmotrophie; 2° l'appareil de Golgi présente un développement consi-

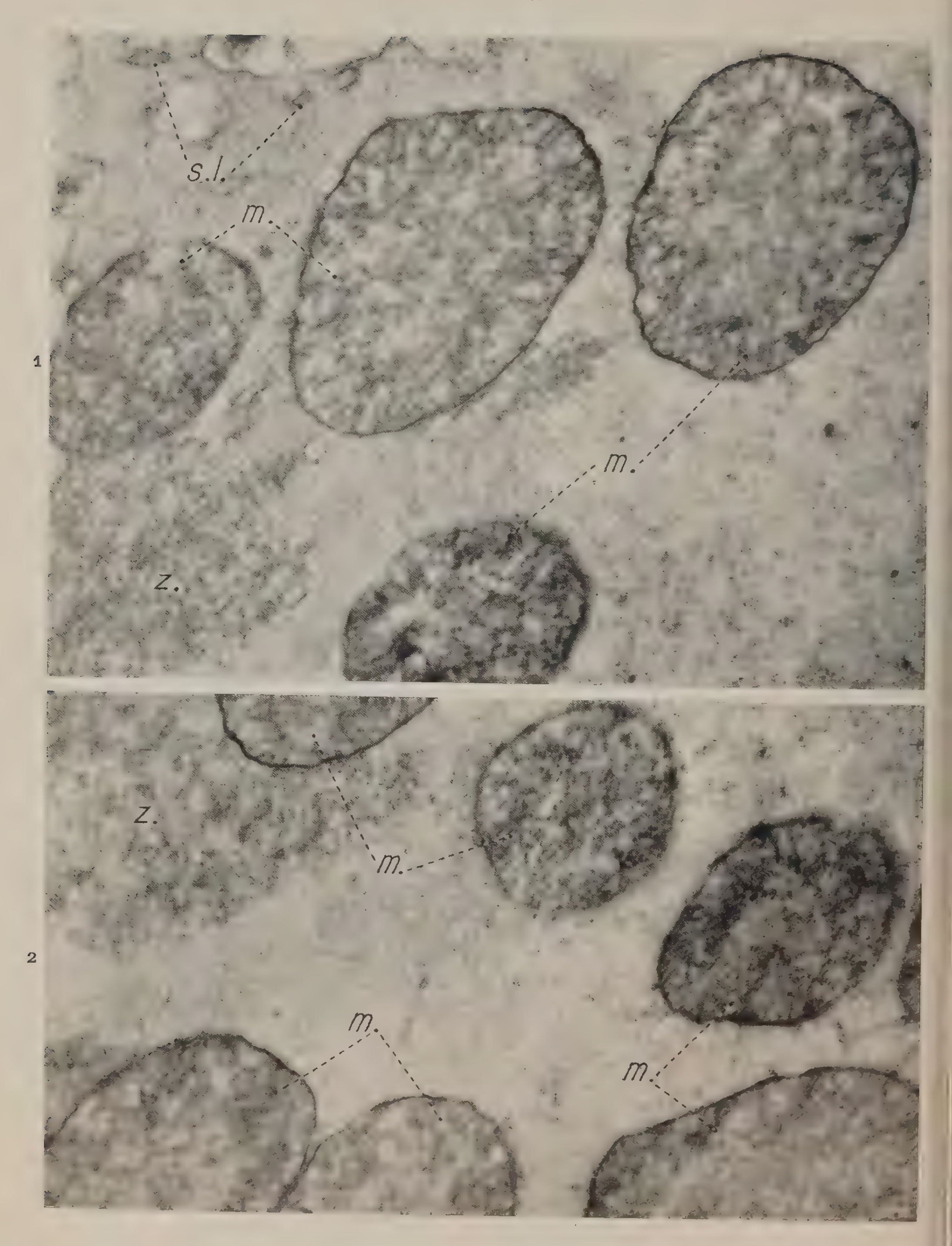
PLANCHE I.




1
fl.
r.p.
f.c.
bl.
r.p.
bl.
bl.
2
3


fl.
r.p.
d.
1
2
3

1



2

dérable, ce qui, à notre avis, constitue l'une des caractéristiques des Flagellés, et confirme que la place des Opalines se trouve bien, non pas parmi les Ciliés comme on l'a longtemps pensé, mais parmi les Flagellés.

LÉGENDES DES PLANCHES.

Coupes d'*Opalina ranarum*, parasites de *Discoglossus pictus* ou de *Rana temporaria*. Fixation au tétroxyde d'osmium tamponné suivant Palade. Microscopes électroniques RCA EMU 3A et 3B.

Planche I. — Sur cette photographie, on peut observer l'organisation générale d'une Opaline et la répartition des inclusions cytoplasmiques. Le corps est limité par une pellicule qui forme de hauts et étroits replis (*r. p.*) entre les lignes de flagelles (*fl*). Dans l'ectoplasme alvéolaire se trouvent quelques dictyosomes (*g*) situés à distance régulière de la limite du corps; dans l'endoplasme on note un noyau (*n*), de grosses mitochondries (*m*), des nuages de petites vésicules (*z*) et quelques saccules d'ergastoplasme (*s. l.*) (× 12 000; grossissement direct : 4 800).

Planche II. — Coupes tangentielles de la zone corticale sur lesquelles on distingue les replis de la pellicule (*r. p.*), les lignes de flagelles (*fl*) ou de blépharoplastes (*bl*) et les fibres cinétodesmiennes (*f. c.*). Des petits corps bacillaires, très nets sur les figures 2 et 3, forment des stries équidistantes perpendiculaires aux lignes de blépharoplastes; entre ces stries apparaissent des rangées de petites vésicules. Fig. 1 : × 20 000 (grossissement direct : 8 000); Fig. 2 et 3 : × 52 500 (grossissement direct : 21 000).

Planche III. — Fig. 1 : Sur cette coupe sensiblement perpendiculaire à une ligne de flagelles (*fl*), on peut distinguer quelques fibrilles à l'intérieur des replis de la pellicule (*r. p.*). Dans l'ectoplasme se trouve un dictyosome typique (*g*) formé par un empilement de saccules dont les extrémités donnent naissance par pincement à de petites vésicules (× 37 500; grossissement direct : 15 000). Les figures 2 et 3 représentent deux autres coupes de corps de Golgi (× 50 000; grossissement direct : 20 000).

Planche IV. — Coupes à travers l'endoplasme sur lesquelles apparaissent plusieurs mitochondries (*m*) contenant de très nombreux et très fins tubules. Dans leur voisinage on trouve des nuages de petites vésicules (*x*) et des saccules d'ergastoplasme (*s. l.*). Fig. 1 : × 25 000 (grossissement direct : 10 000). Fig. 2 : × 20 000 (grossissement direct : 8 000).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Z. wissensch. Mikr.*, 63, 1957, p. 276-287.

(2) *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 423-432.

(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 713.

(4) C. NOIROT-TIMOTHÉE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 692.

(5) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, I, fasc. 1.

(6) J. THÉODORIDÈS, *XVth International Congress of Zoology*, 1958.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE. — *Évolution des gonoductes (canaux de Wolff et de Muller) chez l'embryon femelle de Desman* (Galemys pyrenaicus E.). Note (*) de M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

L'état bisexué est caractérisé chez l'embryon de Mammifère par la présence des canaux de Wolff et de Muller. Chez l'embryon femelle, les canaux de Wolff régressent mais les injections d'hormones androgènes provoquent chez les fœtus femelles leur persistance et leur développement. Ceci a été observé par l'administration d'androgènes chez le Macaque [1], le Cobaye [2], le Rat [3], la Souris [4], l'Opossum [5], le Lapin [6] et le Hérisson [7]. C'est donc un fait général pour les intersexués expérimentaux.

Chez la Taupe, les canaux de Wolff existent chez la plupart des nouveau-nés normaux. Si ce caractère comme l'a souligné Godet [8] est celui des intersexués expérimentaux, il ne saurait constituer à lui seul une preuve d'ambisexualité. Chez le Desman, en effet, on ne trouve chez les embryons près du terme que des tronçons céphaliques et caudaux, mais l'évolution de ces gonoductes et leur état final sont nettement en rapport avec les mouvements morphogénétiques liés à la masculinisation du tractus et du tubercule génital.

Précisons l'évolution générale des canaux de Muller et de Wolff ainsi que celle des ébauches des glandes de Cowper qui leur est parallèle. Nous l'avons résumée dans le schéma ci-contre.

Au stade 13-14 mm (A), les canaux de Wolff et de Muller s'insèrent directement par effraction et simultanément sur la paroi dorsale du sinus au niveau du massif prostatique et de l'arc pelvien. Les bourgeons des glandes de Cowper partent du sinus au-dessous de la fourche des corps caverneux. Au stade 20 mm (B), ces canaux s'insèrent sur le sinus à la base du cordon sinusaire dorsal qui entre en contact avec le cordon périnéal. L'insertion se fait au niveau des corps caverneux. Les bourgeons de Cowper partent latéralement de l'extrémité caudale du cordon sinusaire peu avant le point de contact avec la portion périnéale. *Ils ne sont donc plus fixés sur le sinus.* Au stade 25 mm (C), les canaux de Muller à lumière unique se fixent *directement* sur l'extrémité céphalique du cordon encore rattaché au sinus. Les canaux de Wolff se fixent légèrement plus caudalement sur le sinus. Il y a donc à ce stade *décalage et différence de point de fixation.* Au stade 27-28 mm (D), le cordon sinusaire s'est pratiquement détaché et le canal de Muller est dans le prolongement du cordon. Les canaux de Wolff ne sont plus représentés que par leur partie crâniale et caudale. La situation de leur partie caudale est remarquable : ils s'appuient dorsalement sur l'extrémité caudale du cordon sinusaire et presque perpendiculairement

viennent s'insérer au centre de la paroi dorsale du sinus. Au stade 30-31 mm (E), près du terme, il n'y a plus aucun rapport entre le sinus et le cordon génital, ce dernier comme nous l'avons indiqué précédemment (9) comprend une portion mullérienne, une portion sinusaire et une portion périnéale. Les parties caudales des canaux de Wolff se situent sur un petit

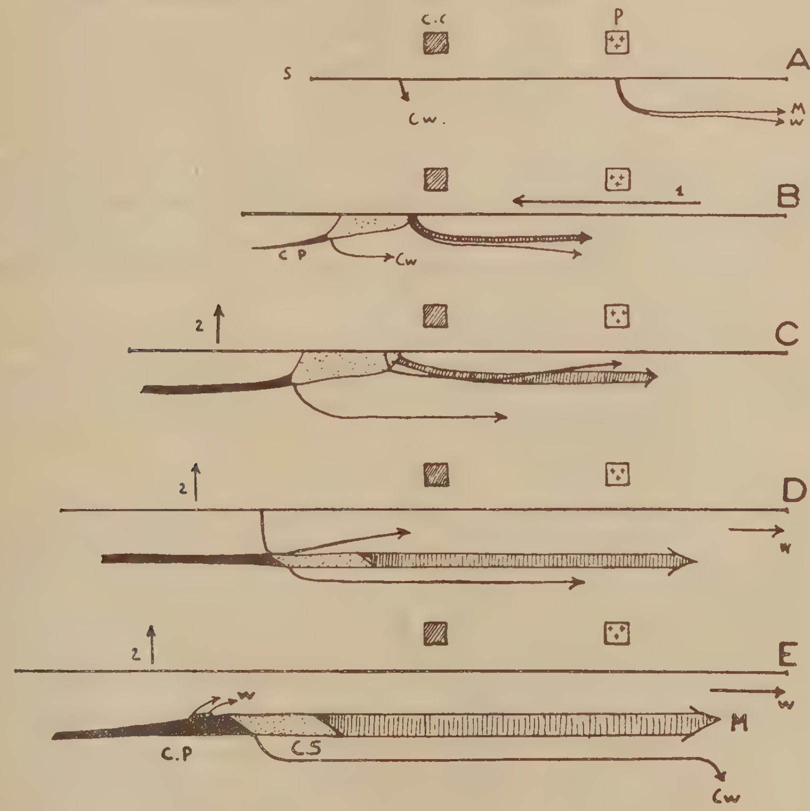


Tableau schématique de l'évolution des gonoductes. M, canaux de Muller; W, canaux de Wolff; Cw, glandes de Cowper; C. C, corps caverneux; P, arc pelvien; Flèche 1, translation cranio-caudale; Flèche 2, translation dorso-ventrale; B. P, cordon périnéal; C. S, cordon sinusaire vaginal. Les glandes de Cowper (Cw) ont été représentées à chaque stade par leur longueur totale.

socle de cellules sinusaires *accolé* à la paroi ventrale et au centre du cordon périnéal. La partie extrême des canaux qui reliait le cordon génital au cordon sinusaire n'existe plus. Le point de départ de l'ébauche des glandes de Cowper se situe à la limite dorsale du cordon périnéal et sinusaire.

On constate donc que :

a. si les canaux de Muller subissent dans l'ensemble une évolution analogue à celle des autres Mammifères, les canaux de Wolff présentent une évolution *très particulière*; de leur position crâniale de départ (au

niveau prostatique), ils se trouvent finalement dans une position caudale extrême : d'une part en arrière du canal de Muller, du cordon vaginal et des glandes de Cowper, d'autre part *accolés* à la portion périnéale d'origine ectodermique dont la formation est, comme nous l'avons dit, spécifique des Talpidés ([9]).

b. Les rapports des gonoductes sont totalement différents chez la Taupe et le Desman. Chez la Taupe comme Godet l'a montré le transfert crânio-caudal n'affecte pas les rapports de ces canaux. Les canaux de Wolff sont *toujours en position crâniale* par rapport aux canaux de Muller doubles.

c. Les ébauches des glandes de Cowper primitivement fixées sur le sinus se trouvent finalement sur le cordon sinusaire dorsal et à la limite dorsale du cordon périnéal et sinusaire, ceci explique la position qu'occupent ces glandes chez l'adulte ([10]).

Il y a donc deux mouvements morphogénétiques importants (déjà bien mis en évidence par Godet chez la Taupe) :

— une translation crânio-caudale des parois sinusaires dorsales qui aboutissent au déplacement crânio-caudal des gonoductes (flèche 1).

— une translation dorso-ventrale du sinus postérieur (flèche 2) sous l'action du mésenchyme sexuel responsable de la masculinisation du tubercule génital (qui est très poussée chez le Desman).

Ces actions masculinisantes (inhibées chez la Taupe par l'action des œstrogènes) ne favorisent-elles pas *indirectement* l'individualisation du cordon vaginal (plus précoce chez le Desman) et la régression des canaux de Wolff (involution de la partie médiane, décrochage du point de fixation sur le sinus, glissement des résidus dans la zone périnéale) ? Ceci tend à montrer que l'intersexualité naturelle d'une espèce ne doit pas être uniquement appréciée par la présence ou l'absence d'un seul caractère mais sur l'évolution globale des différentes ébauches soumises à l'action inductrice hétérologue. La compétition entre l'action *chronologiquement* réglée des substances inductrices mâles et femelles d'une part, et les *sensibilités différentielles* d'autre part des différents territoires qui les subissent réalise une *réaction d'équilibre* qui se traduit par une morphogenèse génitale *spécifique*. La notion d'*intersexualité spécifique* développée par Godet ([11]) nous paraît traduire exactement l'ensemble de ces phénomènes.

En résumé, l'évolution des canaux de Wolff et de Muller se réalise au cours de l'embryogenèse génitale femelle du Desman suivant un *mode spécifique* étroitement lié au degré d'intersexualité de l'espèce.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) V. Dantchakoff, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 84, 1950, p. 311-340.

([2]) V. Dantchakoff, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 71, 1937, p. 269-327.

([3]) R. R. Greene, *Biol. Symposia*, 9, 1942, p. 105-124.

([4]) A. Raynaud, *Act. Scien. Indust.*, nos 925-926, 1942, p. 1-436.
([5]) R. K. Burns, *Biol. Symposia*, 9, 1942, p. 125-146.
([6]) A. Jost, *Ann. Endocri.* 3, 1942, p. 121-124.
([7]) J. Mombaerts, *Arch. Biol.*, 55, 1944, p. 393-554.
([8]) R. Godet, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 88, 1949, p. 25-111.
([9]) A. Peyre, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1903.
([10]) A. Peyre, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 80, 1955, p. 132-138.
([11]) R. Godet, *Année Biol.*, 28, 1952, p. 47-56.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action du lactose sur la morphologie et la composition de l'os. Comparaison avec l'action connue de la vitamine* D, *en régimes déséquilibrés par excès ou par défaut de calcium.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

On sait que des régimes déséquilibrés par excès ou par défaut de calcium causent, chez le jeune Rat, des perturbations de la morphologie et de la composition de l'os. Le lactose ne tend à prévenir ces perturbations que si le régime renferme très peu de calcium, alors que la vitamine D s'oppose aux effets des deux types de déséquilibre.

En 1926, Bergeim signale que l'ingestion de lactose provoque, chez le Rat, un accroissement de l'absorption intestinale de calcium ([1]). Puis Kline et coll. ([2]) montrent que le lactose manifeste un certain pouvoir antirachitique à l'égard du Poulet. Des recherches plus récentes précisent que l'administration, au jeune Rat, de lactose ou de divers composés dits « de structure » cause, entre autres phénomènes, une exaltation des échanges calciques qui se traduit par une augmentation de la rétention ([3]).

De nombreux travaux ont établi que la vitamine D prévient l'apparition des perturbations osseuses qui se produisent chez le jeune Rat recevant un régime déséquilibré par excès ou par défaut de calcium. C'est dans ces domaines propres à l'action de la vitamine D que nous essayons présentement d'observer l'influence du lactose.

Expérience a. — Des rats albinos, d'un poids compris entre 37 et 45 g, sont répartis en trois lots de 24 animaux. Les rats du premier lot, dit lot amidon, reçoivent à volonté une quantité connue d'un régime déséquilibré par excès de calcium, régime dont la composition centésimale est la suivante : amidon, 65; peptone pancréatique Chapoteaut, 17; huile d'arachide, 10; mélange salin Z,84,4 ([4]); lactate de Ca, 2; TiO_2, 1; mélange vitaminique, 1 ([5]). De plus chaque rat reçoit environ 10 U. I. d'axérophtol par jour. Dans ce régime les poids de calcium et de phosphore sont dans un rapport de 11. Le régime des animaux du deuxième lot (lot lactose) diffère du précédent par la substitution de 12 % de lactose à la même proportion

d'amidon. En plus du régime des rats du premier lot, les animaux du troisième lot (lot vit. D) reçoivent 10 U. I. de calciférol par jour. 12 rats de chaque lot sont sacrifiés après 14 jours d'expérience; les 12 autres le sont après 21 jours. On retire les tibias de chaque animal. Le test de Kossa ou technique du « line-test », tel que Coward l'a rapporté ([6]), est appliqué à l'un des tibias. De l'autre tibia on prélève deux fractions : une fraction dite « épiphyse » est la partie proximale qui se détache net en entraînant le cartilage épiphysaire; une autre fraction dite « diaphyse » est un fragment long d'environ 1 cm de la région médiane de l'os. Ces fractions sont délipidées, séchées et pesées; la détermination de leur teneur en calcium sert au calcul du rapport du pourcentage du calcium de l'épiphyse au pourcentage du calcium de la diaphyse.

Expériences b et c. — Elles portent chacune sur des animaux répartis en lots semblables à ceux de l'expérience précédente. Les mêmes critères sont utilisés pour l'étude des os.

Les rats du premier lot des expériences *b* et *c* reçoivent un régime de faible teneur en calcium. La composition centésimale de ce régime est la suivante : amidon, 72; caséine, 15; huile d'arachide, 8; levure sèche, 3; mélange salin, 0,9; PO_4H_2K, 0,6; TiO_2, 0,5. Le mélange salin dérive de celui d'Hubbel et coll. ([7]) par suppression de CO_3Ca et PO_4H_2K. Chaque rat reçoit aussi 10 U. I. d'axérophtol par jour. La valeur du rapport Ca/P est de 0,15. Comme dans l'expérience *a*, le régime du deuxième lot des expériences *b* et *c* renferme 12 % de lactose et les rats du troisième lot reçoivent 10 U. I. de calciférol par jour. La seule différence entre les expériences *b* et *c* est que l'expérience *b* porte sur des rats de 50 g dont la moitié dans chaque lot est sacrifiée le 7e jour, l'autre moitié le 14e jour, tandis que l'expérience *c* est réalisée au moyen de rats de 80 g, sacrifiés le 14e jour pour la première moitié, le 21e jour pour la seconde.

Observations du « line test » et valeurs du rapport du pourcentage de Ca *épiphysaire au pourcentage de* Ca *diaphysaire.*

			Résultats du « line test ».			Ca épiphysaire (%) / Ca diaphysaire (%).		
Expériences.	Ca/P du régime.	Durée (jours).	Lot 1 amidon.	Lot 2 lactose.	Lot 3 vit. D.	Lot 1 amidon.	Lot 2 lactose.	Lot 3 vit. D.
a.....	11	14	+++	+++	0	0,24	0,26	0,35
		21	++++++	++++++	0	0,22	0,23	0,34
b......	0,15	7	++	+	0	0,50	0,52	0,55
		14	+++	+	0	0,46	0,51	0,56
c......	0,15	14	++	+	0	0,40	0,44	0,48
		21	++++	++	0	0,36	0,42	0,47

Résultats. — Le tableau fait état, pour chaque lot, des résultats moyens

fournis par l'observation du « line-test ». Le signe O indique un aspect normal, c'est-à-dire que le cartilage épiphysaire est de faible épaisseur et que sa ligne de séparation d'avec la métaphyse épouse un tracé net et régulier. A un aspect anormal correspond un nombre de + d'autant plus élevé que la hauteur du cartilage épiphysaire est plus grande et que sa ligne de séparation est plus anfractueuse. Cette notation fait apparaître que, dans le cas d'un régime très insuffisamment pourvu de calcium (expériences *b* et *c*), mais non dans le cas d'un excès de calcium (expérience *a*), le lactose tend à s'opposer à l'apparition de perturbations de la morphologie de l'os. Pour les expériences *b* et *c*, l'aspect du cartilage épiphysaire est souvent normal chez les animaux qui reçoivent du lactose, ce qui est très exceptionnel pour les animaux du lot amidon.

Le rapport du pourcentage de calcium épiphysaire au pourcentage de calcium diaphysaire fait l'objet de la seconde partie du tableau. Les valeurs de ce rapport confirment les observations du « line-test ». Introduit dans un régime fortement déséquilibré par excès de calcium, le lactose se montre inefficace dans des conditions où la vitamine D est active (expérience *a*). Mais lorsque le régime est déséquilibré par défaut de calcium, le lactose exerce un effet protecteur qui s'inscrit aussi bien dans la composition que dans l'aspect de l'os.

Discussion. — Ces expériences, réalisées dans le champ d'action de la vitamine D, montrent des analogies entre les effets de la vitamine et du lactose, mais aussi des différences telles qu'on doit supposer que ces deux substances n'interviennent pas dans les mêmes processus. Notons de plus que, à l'encontre de la vitamine D qui n'agit bien chez le jeune Rat qu'en régime fortement déséquilibré par excès ou par défaut de calcium, le lactose améliore la rétention du calcium en régime équilibré, normalement ou pauvrement pourvu de protides (3), (8).

Le fait que, dans les présentes expériences, le lactose n'agit que lorsque les animaux sont peu approvisionnés en calcium, ce fait est à rapprocher des conditions dans lesquelles le lactose exerce un effet protecteur à l'égard des os longs des rattes allaitantes (9). Chez ces animaux, l'énormité des besoins en calcium d'une portée normalement nombreuse expose la mère à des résorptions osseuses très importantes, résorptions que l'administration de lactose peut prévenir.

(1) O. BERGEIM, *J. biol. Chem.*, 70, 1926, p. 35.
(2) O. KLINE, J. KEENAN, C. ELVEHJEM et E. HART, *J. biol. Chem.*, 98, 1932, p. 121.
(3) P. FOURNIER, H. SUSBIELLE et Y. DUPUIS, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 793.
(4) A. PAPPENHEIMER, G. MC CANN et T. ZUCKER, *J. exper. Med.*, 34, 1922, p. 447.
(5) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1556.
(6) K. COWARD, *Biological standardisation of the vitamin*, Baillère, London, 1947, p. 119.
(7) R. HUBBEL, L. MENDEL et A. WAKEMAN, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(8) Y. Dupuis, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.

(9) P. Fournier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 519.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S. et de l'École des Hautes Études.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille normale.* Note de M. **Jacques Leloup**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La température du milieu extérieur influence très nettement le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille normale. A haute température la fixation de l'iode et sa liaison organique dans la thyroïde, la synthèse des hormones thyroïdiennes et leur libération dans le milieu intérieur sont beaucoup plus rapides qu'à basse température.

L'influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien des Téléostéens a été étudiée au moyen des techniques histologiques et de la fixation de radioiode dans la thyroïde; les résultats obtenus semblent contradictoires et variables suivant les espèces envisagées [1]. Nous avons repris l'étude de ce problème chez l'Anguille (*Anguilla anguilla* L.) au moyen de techniques biochimiques comprenant notamment le fractionnement de l'iode thyroïdien et plasmatique.

Deux séries d'expériences ont été réalisées en février-mars sur 69 Anguilles argentées provenant de la Somme (série 1, poids 150 à 345 g) ou de l'Aveyron (série 2, poids : 163 à 225 g). Dans chaque série un groupe d'Anguilles est maintenu dans l'eau à la température ambiante : $9 \pm 1^\circ$ C (série 1) ou $6{,}5 \pm 1{,}5^\circ$ C (série 2); l'eau dans laquelle séjournent les autres groupes d'Anguilles est progressivement portée en une semaine environ à la température de $17 \pm 1^\circ$ C (série 1) ou $25 \pm 1^\circ$ C (séries 1 et 2). Après une (série 2) ou deux semaines (série 1) d'acclimatation à la température choisie, tous les animaux reçoivent une injection de 50 ou 80 μC de ^{131}I sans entraîneur et sont sacrifiés à des intervalles de temps variant de 6 h à 15 jours après l'injection. Le fractionnement de l'iode thyroïdien et plasmatique, la mesure de la radioactivité et le dosage de l'iode stable (^{127}I) sont effectués selon les techniques décrites précédemment [2].

Pour une température comparable la fixation du radioiode dans la thyroïde en fonction du temps est beaucoup plus faible dans la série 2 que dans la série 1 (*fig.* 1). Cette activité fonctionnelle de la thyroïde plus importante chez les animaux de la série 1 est confirmée par l'étude de la répartition de ^{131}I intrathyroïdien : pour un même temps après l'injection de ^{131}I, la proportion d'iode organique et d'iode thyroxinien est plus élevée dans la série 1. Quoi qu'il en soit de cette différence d'activité, qui peut provenir de l'origine géographique des Anguilles, les courbes de la figure 1

montrent que la fixation de ^{131}I dans la thyroïde est d'autant plus élevée et le maximum de fixation atteint plus précocement (série 1) que la température est plus haute. En outre, la liaison organique de l'iode et la synthèse de thyroxine sont accélérées par l'augmentation de température. L'iode stable thyroïdien évalué seulement dans la série 2 et exprimé en microgrammes de ^{127}I pour 100 g de poids corporel (3) varie en raison inverse de la température; il est respectivement de $5,83 \pm 0,43$ μg à 6° et $3,14 \pm 0,23$ μg à 25°, la différence étant hautement significative ($P<0,01$).

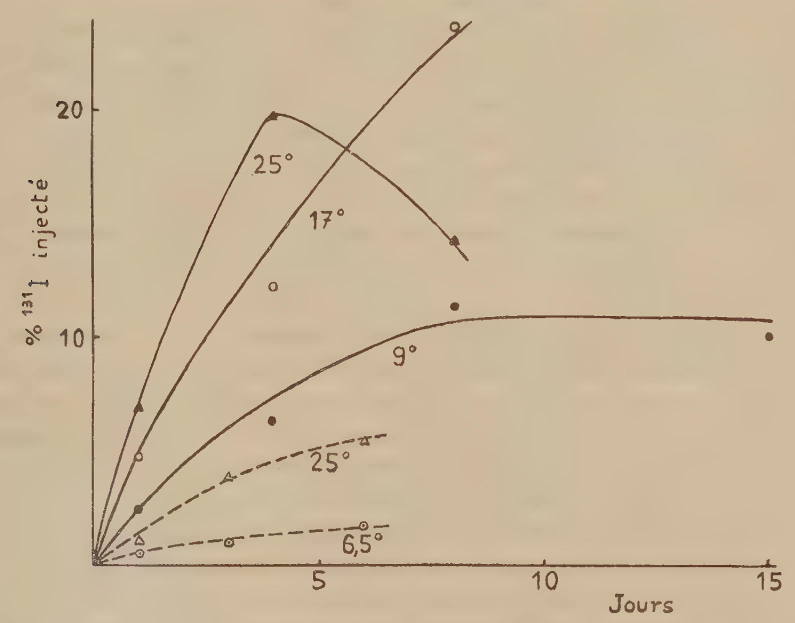


Fig. 1. — Fixation du radioiode dans la thyroïde de l'Anguille normale en fonction du temps écoulé après l'injection de ^{131}I et de la température du milieu extérieur (série 1 : ——; série 2 : - - -).

Dans le plasma le radioiode disparaît plus vite lorsque la température est plus élevée, le phénomène étant particulièrement net dans la série 2. Cette disparition plus rapide résulte de la fixation plus élevée de ^{131}I dans la thyroïde mais surtout d'une augmentation de l'excrétion d'iode dans le milieu extérieur. Ainsi pour la série 2, 24 et 48 h après l'injection de ^{131}I l'excrétion est respectivement de 3,7 et 9,1 % de la dose chez les Anguilles à 6° et 17,8 et 29 % chez les Anguilles à 25°. Alors que l'iode hormonal marqué n'apparaît pas dans le plasma, aux intervelles de temps étudiés, à basse température (série 2) il représente respectivement 6 et 9 % de ^{131}I du plasma, trois et six jours après l'injection chez les Anguilles à 25°.

La teneur en iode stable du plasma diminue significativement à haute température; elle est de $35,9 \pm 4,3$ μg de ^{127}I pour 100 ml de plasma

à 6° et de 22,1 ± 4,9 μg à 25° ($P < 0,05$) (série 2). En accord avec l'excrétion rapide du radioiode plasmatique cette diminution est surtout imputable à la fraction minérale de l'iode plasmatique, l'iode lié aux protéines restant sensiblement constant; il en résulte que le rapport iode lié aux protéines-iode total augmente de 46 à 64 lorsque la température s'élève de 6 à 25°.

Les résultats résumés ci-dessus traduisent une activation fonctionnelle importante de la thyroïde lorsque la température du milieu est augmentée; ils sont en accord avec ceux de Gorbman et Berg ([4]) qui observent dans la thyroïde de *Fundulus heteroclitus* une fixation de ^{131}I plus élevée à 22° qu'à 8° C, mais semblent en contradiction avec les données histologiques d'Olivereau ([5]) qui met en évidence une légère réduction de la hauteur épithéliale des follicules thyroïdiens de l'Anguille lorsque la température du milieu est portée de 8,5 à 23° C. Cette divergence entre les résultats histologiques et biochimiques chez une même espèce s'explique probablement par le fait que chez les Téléostéens et spécialement chez l'Anguille, le fonctionnement thyroïdien peut être modifié profondément, par exemple après hypophysectomie, sans que l'image histologique de la glande soit affectée ([6]).

Par quel mécanisme la température influence-t-elle le fonctionnement thyroïdien ? On peut envisager une action directe de ce facteur sur la thyroïde par une activation des processus enzymatiques impliqués dans la synthèse et la sécrétion des hormones thyroïdiennes. Mais il est également possible que la stimulation thyroïdienne soit consécutive à une augmentation de la sécrétion d'hormone thyréotrope; en effet, les modifications observées dans le métabolisme de l'iode radioactif et stable chez les Anguilles à haute température semblent analogues à celles mises en évidence chez le Rat ([7]), le Congre ([8]), le Poisson rouge ([9]) ou l'Anguille (résultats inédits) traités par l'hormone thyréotrope. L'étude de l'influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille hypophysectomisée permettra vraisemblablement d'apporter une réponse à ce problème.

([1]) W. S. Hoar, *in* M. E. Brown, *The physiology of fishes*, Academic Press, New-York, 1, 1957, p. 276.

([2]) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *Arch. Sc. physiol.*, 6, 1952, p. 83.

([3]) La thyroïde de l'Anguille, comme celle de la plupart des Téléostéens, n'étant pas individualisée, il est impossible d'évaluer sa teneur en iode.

([4]) A. Gorbman et O. Berg, *Endocrinology*, 56, 1955, p. 86.

([5]) M. Olivereau, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 80, 1955, p. 43.

([6]) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 255.

([7]) I. L. Chaikoff et A. Taurog, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 50, 1949, p. 377.

([8]) J. Leloup, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1014.

([9]) O. Berg et A. Gorbman, *Proc. Soc. exper. Biol. med.*, 86, 1954, p. 156.

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Répartition des protides sulfhydrilés dans l'adéno-hypophyse de quelques Vertébrés poikilothermes.* Note de M. **Manfred Gabe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude histochimique de l'adéno-hypophyse chez 16 espèces de Vertébrés poikilothermes montre la présence de protides sulfhydriles dans les cellules acidophiles classiques et l'abondance de ces composés dans des éléments dont les caractères histologiques sont ceux des cellules élaborant le facteur de lutéinisation.

D'après Ladman et Barrnett [1], [2], la recherche des protides sulfhydrilés dans l'adéno-hypophyse aboutit, chez le Rat et chez la Souris, à la mise en évidence de cellules qui sont, par ailleurs, douées d'une forte affinité pour l'orange G; les auteurs américains les qualifient donc d' « acidophiles », tout en faisant remarquer que les données biochimiques doivent faire escompter la présence de protides à fonctions disulfure dans les cellules qui élaborent la somatotropine, la corticotropine, la prolactine et le facteur de lutéinisation. On sait que les trois premières de ces hormones sont, selon toute probabilité, élaborées par les cellules « acidophiles » classiques et que la quatrième est sécrétée par des éléments classés autrefois parmi les cellules « basophiles » et décelables par la réaction à l'acide periodique-Schiff (APS), mais pourvues d'une affinité nette pour l'orange G et l'azocarmin [3], [4], [5], [6]. Cependant, Racadot et Herlant [7], Herlant et Racadot [8], estiment que les cellules adéno-hypophysaires qui élaborent, chez la Chatte, le facteur de lutéinisation, ne donnent pas la réaction des protides sulfhydrilés suivant Barrnett et Seligman, cette méthode permettant de les distinguer aisément des acidophiles classiques.

Or, la mise en évidence, chez le Crocodile, d'une accumulation importante de protides sulfhydrilés dans des cellules adéno-hypophysaires pourvues de tous les caractères histologiques des éléments élaborant le facteur de lutéinisation [9] devait inciter à étudier la répartition des protides sulfhydrilés dans l'adéno-hypophyse chez d'autres Vertébrés poikilothermes. L'examen de quelques Reptiles [*Crocodilus niloticus* Laur., *Lacerta viridis* L., *Anguis fragilis* L., *Aspis cerastes* L., *Natrix maura* (L.), *Natrix natrix helvetica* (Lacép.), *Testudo græca* L.], Batraciens (*Amblystoma mexicanum* Cope, *Salamandra salamandra* L., *Xenopus lævis* Daudin, *Bufo bufo* Laur., *Rana temporaria* L.), Téléostéens (*Salmo salar* L., *Salmo gairdnerii* Rich., *Cyprinus carpio* L.) et chez un Sélacien (*Scylliorhinus canicula* Leach) permet de faire les constatations suivantes :

Les cellules de la *pars intermedia* sont pauvres en protides sulfhydrilés chez tous les Reptiles examinés; chez les Batraciens énumérés ci-dessus, elles donnent assez faiblement la réaction de Barrnett et Seligman au DDD et celle de Gomori au néotétrazolium.

Chez toutes les espèces pourvues de *pars tuberalis*, les deux réactions restent négatives dans cette partie de l'adéno-hypophyse.

Parmi les cellules de la *pars distalis*, certaines se montrent entièrement dépourvues de protides sulfhydrilés histochimiquement décelables et restent incolores après réaction de Barrnett et Seligman, le couplage étant fait, soit au diazo d'*o*-dianisidine, soit au diazo de 5-nitroanisidine. Il s'agit, comme le montrent la forme, les dimensions, la répartition de ces éléments au sein de la glande et les affinités tinctoriales, notamment la coloration violette après APS-orange G ([3]), ([4]), ([5]), ([6]) et la teinte violette sur coupes traitées par la fuchsine-paraldéhyde-trichrome en un temps ([10]), ([11]), des cellules responsables de la sécrétion de l'hormone thyréotrope.

D'autres cellules, que les caractères morphologiques et les affinités tinctoriales incitent à considérer comme élaborant l'hormone folliculo-stimulante sont le plus souvent dépourvues de protides sulfhydrilés histochimiquement décelables, mais en contiennent parfois une petite quantité.

La réaction au DDD et celle au néotétrazolium sont nettement positives dans des cellules dépourvues de toute affinité pour la fuchsine-paraldéhyde, colorées en jaune après APS-orange G, en rose ou en orange après mise en œuvre de la technique de Cleveland, en jaune ou en rouge après coloration par l'Azan; ce sont là les caractères histologiques des « acidophiles » classiques.

La recherche des protides sulfhydrilés donne, en outre, des résultats fortement positifs dans des cellules que les caractères histologiques incitent à considérer, sous réserve d'une confirmation par l'analyse du cycle génital et par l'expérimentation, comme élaborant le facteur de lutéinisation. En effet, les éléments en question prennent, après APS-orange G, une teinte rouge brique caractéristique, se colorent en violet par la méthode de Cleveland et retiennent énergiquement l'azocarmin de l'Azan.

Le cas du Xénope mérite une mention à part; on sait, en effet, que l'hypophyse de cet animal comporte, à côté d' « acidophiles » classiques, des cellules colorées en violet par l'APS-orange G et élaborant l'hormone thyréotrope, ainsi que des cellules colorées en rouge brique par cette méthode et élaborant les hormones gonadotropes ([12]), ([13]); or, après réaction au DDD, les acidophiles classiques aussi bien que la totalité des gonadotropes sont fortement colorés et seuls les éléments thyréotropes demeurent incolores.

De même, la seule catégorie cellulaire donnant, chez la Roussette, une réaction positive à l'APS, prend, lorsqu'on pratique la coloration de fond à l'orange G-acide phosphomolybdique une teinte rouge brique; les réactions des protides sulfhydrilés y sont fortement positives.

Il y a lieu de souligner, à ce propos, les inconvénients du classement traditionnel des cellules adéno-hypophysaires en « acidophiles » et « baso-

philes ». Mise à part la coloration métachromatique par le bleu de toluidine, nette surtout après certaines fixations ([14]), ([15]), les cellules dites basophiles ne prennent aucun des colorants basiques classiques; leur identification repose sur leur affinité pour le bleu d'aniline, colorant acide, ainsi que sur le résultat positif de la réaction à l'APS, qui indique la présence de fonctions oxydables par l'acide periodique (glycoprotéines dans le cas particulier), mais non celle de groupements acides. Le maintien de la nomenclature classique conduit, en particulier, à appeler « basophiles » les cellules responsables de l'élaboration du facteur de lutéinisation; or, l'identification de ces éléments repose sur leur affinité pour l'orange G, dont la couleur se superpose à celle de l'APS, sur celle pour l'azocarmin de l'Azan et sur la teinte violette après coloration de Cleveland, liée à une affinité combinée pour le bleu d'aniline et l'érythrosine. Tous ces caractères traduisent, en réalité, l'acidophilie des cellules en question.

([1]) *Endocrinology*, 54, 1954, p. 355-360.
([2]) *J. Morphol.*, 98, 1956, p. 305-334.
([3]) A. G. E. PEARSE, *Nature*, 162, 1948, p. 651.
([4]) M. HERLANT, *Rev. Canad. Biol.*, 9, 1949, p. 113-117.
([5]) H. D. PURVES et W. E. GRIESBACH, *Endocrinology*, 49, 1951, p. 244-264.
([6]) M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 89-178.
([7]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1447.
([8]) *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 217-247.
([9]) M. GABE et P. RANCUREL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 522-524.
([10]) M. GABE, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953, p. 153-162.
([11]) M. GABE et M. MARTOJA-PIERSON, *Bull. Micro. appl.*, 7, 1957, p. 80-83.
([12]) R. CORDIER, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 84, 1953, p. 5-16.
([13]) R. CORDIER et M. HERLANT, *Ann. Histochimie* (sous presse).
([14]) M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 54, 1943, p. 225-357.
([15]) M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 539-553.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e*).

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur le rôle de l'hypophyse, des surrénales et du placenta dans la synthèse de glycogène par le foie fœtal du Lapin et du Rat.* Note de MM. **ALFRED JOST** et **ROBERT JACQUOT** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches antérieures sur le contrôle hormonal de la charge du foie fœtal en glycogène, nous avons obtenu des résultats complémentaires, quoique différents, en opérant sur le Lapin et sur le Rat.

Chez le fœtus de lapin, l'ablation de l'hypophyse, par décapitation, avant la date où le foie se met à accumuler du glycogène (26e jour de gestation), empêche cette charge glycogénique ([2]), ([3]). Nous avons pu obtenir

le dépôt du glycogène dans le foie malgré la décapitation, en traitant le fœtus décapité par une préparation de corticostimuline [Organon (3), (4)]; ce résultat suggérait que la décapitation pourrait retentir sur le foie par l'insuffisance surrénalienne qu'elle occasionne. Cependant aucun corticoïde administré au fœtus décapité n'a provoqué l'apparition de glycogène dans le foie comme le faisait la corticostimuline utilisée.

Chez le Rat, la décapitation du fœtus n'empêche complètement la mise en charge du glycogène hépatique que si la mère est surrénalectomisée (5), (6), ce qui laisse penser que les corticoïdes maternels peuvent agir sur le foie fœtal. Effectivement, après surrénalectomie maternelle, l'injection de cortisone à la mère ou aux fœtus décapités eux-mêmes, rétablit le fonctionnement hépatique (6), (7). Enfin le rôle de la surrénale fœtale a été démontré en réalisant la surrénalectomie à la fois du fœtus *in utero* et de la mère (6), (7).

La différence essentielle entre les résultats obtenus sur le Lapin et sur le Rat est qu'en l'absence de l'hypophyse fœtale, les corticoïdes agissent facilement sur le foie du Rat, alors qu'ils en sont incapables chez le Lapin.

La présente Note est relative à de nouvelles expériences sur le Lapin: les techniques sont les mêmes que celles déjà indiquées (3); les hormones sont en général injectées aux fœtus sous la peau de la nuque; le dosage du glycogène est fait au stade de 28 jours dans toutes les expériences rapportées ici.

Les corticoïdes utilisés (2 à 2,5 mg d'acétate de cortisone ou d'hydrocortisone sous forme de suspension microcristalline Roussel), administrés au fœtus au moment de la décapitation, sont inactifs si l'hypophyse est enlevée avant 25 jours (lignes 2 et 3 du tableau) : ils ont, au contraire, une efficacité au moins partielle si l'hypophyse a été présente jusqu'au stade de 26 jours (lignes 4 et 5 du tableau). Le fait est particulièrement clair dans les conditions suivantes : sur une même lapine on décapite un embryon entre 21 et 23 jours; on opère à nouveau la lapine à 26 jours, on décapite un second embryon et l'on injecte de l'hydrocortisone par voie intrapéritonéale aux deux décapités; seul le foie de celui qui a gardé son hypophyse jusqu'à 26 jours s'enrichit ultérieurement en glycogène. L'hypophyse du fœtus de lapin semble donc faire subir au foie fœtal, entre 25 et 26 jours, un changement physiologique (8) qui lui permet de répondre aux corticoïdes par une synthèse de glycogène. Or, chez le Rat la cortisone est d'emblée active sur le foie, même après l'ablation précoce de l'hypophyse. Nous nous sommes alors demandés si le placenta de rat ne produirait pas un facteur métabolique ayant la même action sur le foie que l'hypophyse chez le Lapin.

L'hypothèse a été vérifiée en préparant des extraits de placenta de rat et en les administrant au fœtus de lapin. (Des placentas des quatre derniers

jours de gestation sont broyés au Potter avec un peu d'eau salée; centrifugation à 13 000 tours, le tout à 0°; le surnageant constitue l'extrait.)

Le foie des fœtus de lapin décapités à 23 ou à 24 jours et injectés à la fois d'extrait placentaire de rat (0,25 ml) et d'acétate d'hydrocortisone (2,5 mg), synthétise une quantité élevée de glycogène (ligne 7 du tableau). Des extraits de placenta de lapin sont inactifs (ligne 8 du tableau).

Lignes.	Traitement.	Nombre de fœtus.	Glycogène hépatique (mg par gramme de foie frais).	Écart σ.	
1.	Témoins	65	18,66	6,46	
2.	Décapités avant 25 jours	21	2,40	1,06	Différence non statistiquement significative $p > 0,05$
3.	Décapités et injectés de corticoïdes avant 25 jours	11	3,28	1,37	
4.	Décapités à 26 jours	9	5,18	4,52	Différence statistiquement significative $p < 0,01$
5.	Décapités et injectés de corticoïdes à 26 jours	10	10,84	4,34	
6.	Décapités entre 21 et 24 jours et injectés à 26 jours	10	2,88	1,04	
7.	Décapités à 23 ou 24 jours + extrait placentaire de *rat* + hydrocortisone	9	12,10	4,2	
8.	Décapités à 23 ou 24 jours + extrait placentaire de *lapin* + hydrocortisone	4	1,93	1,26	
9.	Décapités à 23 ou 24 jours + extrait placentaire de *rat*	2	2,53	–	

Une partie des animaux figurant aux lignes 2 et 4 avaient déjà été cités dans (3).
Les témoins (ligne 1) proviennent des mêmes portées que les embryons opérés figurant dans le présent tableau.

Il existe donc dans le placenta du Rat — et non dans celui du Lapin — une substance qui sensibilise le foie aux corticoïdes.

En conclusion, on peut actuellement interpréter l'ensemble des résultats si l'on admet que la charge du foie fœtal en glycogène dépend, pour le moins, d'un double contrôle hormonal, comprenant d'une part, un facteur hypophysaire (Lapin) ou placentaire (Rat), et d'autre part, les corticoïdes surrénaliens, l'action d'un seul de ces facteurs restant inefficace (8).

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme O. Valentino et de Mlle S. Jourdren, du C. N. R. S.

(2) A. Jost et J. Hatey, *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, p. 146.

(3) A. Jost et R. Jacquot, *Ann. Endocrinologie*, **16**, 1955, p. 849.

(4) A. Jost et R. Jacquot, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 98.

(5) R. Jacquot, *J. Physiologie*, **47**, 1955, p. 857.

(6) R. Jacquot, *Thèse de Sciences*, Paris, novembre 1958.

(7) R. Jacquot, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 2137.

(8) A. Jost, *Ciba Foundation Colloq. on Ageing*, **2**, 1956, p. 18.

([3]) Cette hypothèse peut sembler en contradiction avec notre observation antérieure relative à l'activité de la cortisostimuline : nous savons que cette préparation était incomplètement purifiée ([3]) et il est possible qu'elle ait pu agir, d'une part sur les surrénales et, d'autre part, sur le foie. Enfin, une préparation purifiée d'hormone somatotrope que nous devons aux Professeurs Randle et Young de Cambridge, a été très active sur la charge du foie en glycogène chez des embryons décapités portés par des lapines non surrénalectomisées. Nous reviendrons ultérieurement sur ces observations.

(Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Suppression de l'hypertrophie surrénalienne compensatrice à la suite de lésions hypothalamiques chez le Rat.* Note de MM. **Denes Bachrach** et **Claude Kordon**, présentée par M. Robert Courrier.

Des animaux porteurs de lésions situées dans l'hypothalamus antérieur et dans la zone limitrophe des régions hypothalamiques antérieure et moyenne n'ont présenté aucune hypertrophie surrénalienne compensatrice trois semaines après surrénalectomie unilatérale. La régulation hypothalamique de la fonction corticotrope semble donc liée à l'intégrité de structures situées dans cette région.

Dans le cadre d'un travail plus vaste sur les centres hypothalamiques, nous avons étudié l'influence de lésions de l'hypothalamus antérieur et moyen sur l'hypertrophie surrénalienne compensatrice.

Chez 38 rattes Wistar adultes de 180 g environ, nous avons effectué des lésions bilatérales des régions antérieure et moyenne de l'hypothalamus à l'aide d'un appareil stéréotaxique de Horsley-Clarke et d'un électrocoagulateur à haute fréquence de Wyss. Nous avons utilisé une électrode focale de 0,5 mm de diamètre et de 0,6 mm^2 de surface libre, et une électrode indifférente rectale. L'intensité du courant de coagulation a varié de 10 à 25 mA pendant 10 à 20 s à une fréquence de 500 000 Hz. La mortalité post-opératoire a été d'environ 50 %; de plus, nous n'avons retenu pour notre étude de la fonction surrénalienne que ceux des animaux qui étaient demeurés en bonne santé apparente. De sept à treize jours après la lésion, nous avons procédé à la surrénalectomie unilatérale; la surrénale gauche a été prélevée, pesée et fixée au formol à 10 %. Les animaux ont été autopsiés trois semaines plus tard; le cerveau, fixé également au formol à 10 %, a été congelé et coupé en série à 100 μ. La localisation et la mensuration des lésions ont été faites après coloration au carmin aluné.

Nos résultats sont présentés dans le tableau I.

Ce tableau montre que l'hypertrophie surrénalienne compensatrice est totalement supprimée chez certains animaux. Dans ces cas, les lésions sont situées au-dessus du chiasma optique et s'étendent, en arrière jusqu'au niveau de la région antérieure des noyaux ventromédians et dorsomédians.

En revanche, des lésions placées plus en arrière, dans l'hypothalamus

Lésion dans l'hypothalamus antérieur.	Lésion dans l'hypothalamus moyen ou ailleurs.	Volume (µl) (*).	Poids rel. (mg p. 100 g.) S g.	Poids rel. (mg p. 100 g.) S dr.	Hypertrophie compensatrice Δ S dr.-S g.	Hypertrophie compensatrice hyper. rel. (%).	Moy.
Néant	Néant	–	15,2	19,7	4,5	30,0	
»	»	–	15,2	27,5	12,3	80,2	
»	»	–	19,7	25,3	5,6	28,1	51,6
»	»	–	16,0	30,2	14,2	89,5	
»	»	–	19,8	25,8	6,0	30,1	
SO +++, SDiff ++, A. Ant. ++	VM + *a*	0,71 / 0,99	19,2	14,6	– 4,6	–23,7	
PV +++, SCh ++*p*, SDiff +, A. Ant ++*p*	VM ++ *a*, DM ++ *a*, A. Dors. + *a*	1,47	12,6	10,6	– 2,0	–16,0	
VP +++, SCh ++*p*, SDiff +++, A. Ant. ++*p*	VM ++ *a*, DM ++ *a*, A. Dors. ++ *a*, ém. méd. ++	1,03	11,7	10,9	– 0,8	– 7,5	–14,3
SCh ++*p*, A. Ant. ++*p*	VM ++ *a*, DM ++ *a*, A. Dors. + *a*	2,16	13,9	11,4	– 2,5	–18,0	
PV ++*p*, SCh ++*p*, SDiff ++, A. Ant. ++*p*	VM ++ *a*, DM ++ *a*	1,14 / 0,69	16,5	15,4	– 1,1	– 6,4	
PV ++*p*, A. Ant. +*p*	VM +, DM +++, A. Dors. +++	3,23 / 4,09	15,4	16,7	1,3	8,3 ([a])	–
SO ++*a*, PV +++, SDiff ++, SCh +++, A. Ant. +++	VM + *a*, DM + *a*, A. Dors. + *a*	13,4	9,2	10,7	1,5	16,4 ([a])	–
Néant	VM ++*p*, DM ++*p*, A. Dors. +*p*, A. post. ++ *a*	0,74 ([b])	15,8	28,5	12,7	81,0	
»	VM +*p*, DM ++*p*, A. Dors. ++*p*, A. Post. + *a*	0,8 ([b])	18,8	26,0	7,2	38,0	
»	VM ++*p*, DM ++*p*, A. Post. + *a*	3,06 / 1,69	13,2	18,1	4,9	37,3	35,5
»	VM +++, DM ++*p*, A. Dors. ++*p*, A. Post. ++ *a*	3,87	15,8	17,6	1,8	10,8 ([c])	
»	VM ++*p*, DM ++ [illegible], A. Dors. +*p*, A. Post. + *a*,	2,7 / 0,75	14,0	17,5	3,5	24,9	
»	Aire préoptique	0,94	17,9	21,8	3,9	21,3	

u atteint dans ses parties périphériques seulement ; ++, noyau partiellement détruit; +++, noyau entièrement détruit; antérieure du noyau; *p*, partie postérieure du noyau.

aire antérieure; A. Dors., aire dorsale; A. post., aire postérieure; DM, noyau dorsomédian; Ém. méd., éminence médiane; paraventriculaire; S Ch, noyau suprachiasmatique; SDiff, noyau supraoptique diffus; SO, noyau supraoptique; VM, noyau lian.

volume de la lésion gauche est indiqué en premier lieu, sauf lorsque les deux lésions confluent en détruisant la paroi du ventricule; dans ces cas, celui-ci figure pour une partie dans le volume total.

ertrophie compensatrice modérée; ([b]) Lésion unilatérale seulement; ([c]) Obésité post-opératoire. Exprimée en fonction du lu des surrénales l'hypertrophie est de 45,5%.

moyen, n'ont pas influé sur l'hypertrophie surrénalienne compensatrice de manière significative; notons que chez ces animaux, la fonction corticotrope est demeurée normale malgré des lésions plus volumineuses dans l'ensemble que dans le groupe précédent.

La régulation de la fonction corticotrope par le taux des hormones circulantes semble donc liée à l'intégrité d'une zone localisée dans l'hypothalamus antérieur et à la limite des régions antérieure et moyenne. L'examen de nos coupes révèle que nous avons détruit à la fois des noyaux et des fibres (noyaux paraventriculaires et supraoptiques, supraoptiques diffus, suprachiasmatiques — encore que ces noyaux ne soient pas tous détruits dans chaque cas — et fibres du faisceau supraoptico-hypophysaire, notamment, qui se dirigent vers l'éminence médiane et le réseau capillaire du système porte hypophysaire).

Il n'entre pas dans notre propos de confronter nos résultats avec toutes les réponses qu'on a proposées au problème de la localisation des centres régulateurs hypothalamiques de la fonction corticotrope préhypophysaire. La plupart des auteurs et notamment de Groot et Harris (1), Endröczy et Mess (2), admettent que ces centres sont situés au niveau de l'hypothalamus postérieur. Toutefois Mc Cann et Brobeck (3), Anand et coll. (4) et Fulford et Mc Cann (5) ont observé des perturbations de la sécrétion d'hormone corticotrope en présence de lésions de l'hypothalamus antérieur ou du faisceau supraoptico-hypophysaire, mais ces faits n'ont pu être reproduits par des lésions électives du noyau paraventriculaire réalisées par Mc Cann (6) et Olivecrona (7). L'un d'entre nous (8) a même pu conclure d'expériences antérieures que ces centres ne sont probablement pas liés aux noyaux neurosécrétoires.

Il est donc actuellement très difficile d'assigner à la lésion d'une structure précise un rôle déterminant dans la suppression de l'hypertrophie surrénalienne compensatrice; seules des expériences ultérieures permettront de décider lesquels des noyaux ou des faisceaux détruits peuvent rendre compte de nos résultats.

(1) J. de Groot et G. W. Harris, *J. Physiol.*, 111, 1950, p. 335-346.
(2) E. Endröczy et B. Mess, *Endokrinologie*, 33, 1955, p. 1-8.
(3) S. M. Mc Cann et J. R. Brobeck, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 318-324.
(4) B. K. Anand, P. Raghunath, S. Dua et S. Mohindra, *Indian J. Med. Res.*, 42, 1954, p. 231-248.
(5) B. D. Fulford et S. M. Mc Cann, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 90, 1955, p. 78-79.
(6) S. M. Mc Cann, *Amer. J. Physiol.*, 175, 1953, p. 13-20.
(7) H. Olivecrona, *Acta physiol. scand.*, 40, 1957, suppl. 136.
(8) K. Kovacs, D. Bachrach, A. Jakobovits, E. Horvath et B. Korpassy, *Endokrinologie*, 31, 1954, p. 149-156.

(Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Pseudogestations après traitement lutéotrophe de courte durée chez la Ratte.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Anne Vignal**, présentée par M. Robert Courrier.

Des injections de prolactine répétées pendant les quatre jours qui suivent l'œstrus déclenchent des pseudogestations. Il apparaît que, si la prolactine stimule la sécrétion de progestérone par le corps jaune, en retour la progestérone favorise la sécrétion de prolactine.

C'est la prolactine hypophysaire (hormone lutéotrophe, L. T. H.) qui, chez la Ratte, rend et maintient les corps jaunes (C. J.) aptes à sécréter de la progestérone. Pour que la stimulation du col utérin ou des stimulus non spécifiques fassent d'un C. J. un C. J. pseudogestatif fonctionnel, il faut que soit levé le frein hypothalamique qui s'oppose à la sécrétion de L. T. H. par l'hypophyse [1]. Une dose unique forte de progestérone injectée le jour de l'œstrus provoque une pseudogestation, de même que des doses moindres répétées le jour de l'œstrus et les quatre jours suivants [2]. On peut se demander si, au début de la pseudogestation classique, la sécrétion du C. J. rendu fonctionnel est, en quantité et en qualité, apte, comme les injections de progestérone, à créer au niveau hypothalamique l'état favorable à la prolongation de la pseudogestation. Chez quelques rattes dont l'hypophyse est, pour moitié laissée en place, pour moitié greffée dans le rein, ce qui entraîne des pseudogestations à répétition [1], l'ablation du greffon au 3e-5e jour d'une de ces pseudogestations, n'a pas empêché celle-ci de se poursuivre, avant reprise de cycles normaux [1]. La L. T. H. sécrétée par le greffon a mis le système hypothalamus-hypophyse *in situ* en état pseudogestatif par l'intermédiaire probable de la sécrétion des C. J. Des injections de L. T. H. peuvent-elles, comme la prolactine du greffon, provoquer des pseudogestations ? La présente Note examine ce problème.

Matériel et méthodes. — Des rattes Wistar de 3 à 6 mois, à cycles très réguliers de 4 ou rarement de 5 jours, reçoivent de la prolactine de mouton (*Luteotrophin* Squibb). Les injections sont uniques ou répétées et alors faites matin et soir. On considère, faute d'un meilleur critère, qu'il y a pseudogestation lorsqu'un diœstrus de 12 à 14 jours s'intercale entre deux suites de cycles très réguliers. Le gain pondéral est un argument d'appoint. Le jour O est le jour de l'œstrus, celui où le frottis vaginal matinal ne contient que des placards.

Résultats. — 1° L'injection unique n'a jamais déclenché une pseudogestation. Si elle est faite à 17 ou 18 h le lendemain de l'œstrus, les cycles de 4 jours deviennent des cycles de 5 jours, ce qui s'explique par une acti-

vation transitoire du C. J.; on obtient en effet un résultat analogue avec de la progestérone injectée au même moment ([3]). A tout autre stade du cycle, notre traitement est inefficace.

2° Pour des injections faites le jour de l'œstrus et le lendemain, la durée des cycles passe encore de 4 à 5 jours.

N^bre de Rattes	Durée des cycles avant traitem^t (jours)	Date du traitement et doses injectées (en U.I)						Date de réapparition de l'œstrus après traitement (N^bre d'animaux pour chaque date)												
		-1	0[a]	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
5	4		20					b) 5 ←	–	–	–	→ 5								
3	5		20					2 ←	– / 1 ←	–	–	→ 2 / –	→ 1							
8	4			20					8 ←	–	–	–	→ 8							
1	4 ou 5			20					1 ←	–	–	–	→ 1							
3	4				20			3 ←	–	–	–	→ 3								
3	4					20		3 ←	–	–	–	→ 3								
1	4 ou 5					20		1 ←	–	–	–	→ 1								
8	4		20	5×2					8 ←	–	–	–	→ 8							
4	4			20	5×2	5×2					2	2								
3 [(c)]	4	20	5×2	5×2	5×2	5×2					2							1[d]		
4	4		20	5×2	5×2	5×2	5×2				1	1						1	1	
8	4			20	5×2	5×2	5×2				1	1				2 + (3)[e]				
4+3 *	4		15	15×2	10×2	5×2	5×2					2 + 1*					2		1*	1*

a, le jour O est le jour de l'œstrus;
b, la double flèche indique l'intervalle entre 1er et 2e œstrus après traitement;
c, œstrus de 2 jours; le deuxième jour de l'œstrus est le jour O;
d, animal malade;
e, entre parenthèses les pseudogestations simplement probables;
★ indique des rattes hysterectomisées à pseudogestations habituellement longues.

3° Avec des traitements poursuivis durant 3 jours après l'œstrus il n'y a encore qu'un simple retard, mais plus net, de l'œstrus suivant.

4° Il faut des traitements commencés pendant l'œstrus ou le lendemain et poursuivis durant 4 jours après l'œstrus pour qu'apparaissent des pseudogestations : 9 (et probablement 12) pour 19 femelles.

Remarques. — Ces pseudogestations ne sont pas dues à une agression non spécifique comme en provoquent divers extraits d'organes ([4]), car la prolactine utilisée ne donne lieu à aucun incident local ou général; de plus, elle est inefficace si elle est injectée pendant l'œstrus, c'est-à-dire

au moment le plus favorable au déclenchement d'une pseudogestation. Dans les cas où il n'y a pas eu pseudogestation bien que le traitement commencé tôt ait trouvé de jeunes C. J. activables, l'œstrus a été observé en moyenne 4 jours après la dernière injection (c'est-à-dire dans le même délai qu'après la fin d'une série d'injections de progestérone commencées au lendemain de l'œstrus).

Des injections de prolactine suffisent donc à déclencher une pseudogestation, probablement en suscitant la sécrétion de progestérone par le C. J. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que le traitement soit poursuivi pendant les quatre jours suivant l'œstrus. Les faits rapportés permettent de se faire une idée plus précise quant au déroulement de la pseudogestation : pendant les quatre premiers jours, la sécrétion de prolactine résulte de la levée du frein hypothalamique, en réponse à un stimulus spécifique ou non; la progestérone sécrétée par les C. J. rendus fonctionnels agit alors sur l'hypothalamus, soit au même point que le stimulus initial, soit en un autre point; quoi qu'il en soit, elle peut maintenir la levée du frein hypothalamique, si bien que, au bout de quatre jours, le « souvenir » du stimulus initial n'est plus nécessaire. Dès lors, on peut dire que la prolactine favorise la sécrétion de progestérone et qu'en retour la progestérone favorise la sécrétion de prolactine. Or, dans le système constitué par l'antéhypophyse et l'une quelconque des glandes qu'elle stimule, l'hormone sécrétée par cette glande tend toujours à freiner la sécrétion de la stimuline hypophysaire correspondante. Le système hypothalamus-hypophyse-corps jaune, avec ses deux hormones, la prolactine et la progestérone, constituerait une exception à la loi générale.

(1) J.-J. Alloitéau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.
(2) J.-J. Alloiteau et A. Vignal, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2804.
(3) J. W. Everett, *Endocrinology*, 43, 1948, p. 389.
(4) W. W. Swingle et coll., *Amer. J. Physiol.*, 167, 1951, p. 593.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

NUTRITION. — *Vitamine* D *et développement osseux du jeune Rat soumis à un régime alimentaire très pauvre en calcium.* Note de M. **Jean Causeret** et Mlle **Denise Hugot**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le jeune Rat soumis à un régime très pauvre en calcium, la vitamine D n'exerce aucun effet quantitatif sur l'absorption intestinale du calcium et sur sa rétention dans l'organisme. Dans ces conditions pourtant, elle assure le maintien de la calcémie à un niveau normal, et elle exerce un effet spécifique sur le développement de certaines parties du squelette.

Si le mécanisme d'action de la vitamine D sur le développement osseux reste inconnu, il est généralement admis que cette vitamine intervient à la fois dans l'absorption intestinale du calcium et dans les processus biochimiques d'ossification.

Les travaux qui ont conduit à cette conception « pluraliste » du rôle de la vitamine D ont été réalisés, soit sur des sujets atteints de rachitisme expérimental ou spontané, soit sur des sujets soumis à un régime alimentaire complet, fournissant à l'organisme une quantité de calcium importante. En revanche, il semble qu'aucune étude sur l'action de la vitamine n'ait été entreprise avec des régimes très pauvres en calcium, n'assurant qu'une rétention calcique nulle ou tout au moins très faible (1). Cependant, on imagine aisément l'intérêt d'études de ce genre : tout effet quantitatif de la vitamine D sur l'absorption intestinale du calcium et sur sa rétention dans l'organisme se trouvant écarté, il est permis de penser que ses effets qualitatifs « résiduels » apparaîtraient plus clairement.

Les résultats exposés ci-dessous ont été acquis dans ces conditions.

Protocole expérimental. — Douze rats mâles de 120 à 140 g reçoivent un régime alimentaire à 0,012 % de calcium, à base de caséine (18 %), d'huile d'arachide (9 %), d'amidon (20 %), de saccharose (50 %), de mélange salin de Hubbel et coll. sans CO_3Ca (2 %), d'agar-agar (1 %), de vitamines hydrosolubles et de vitamine A; la caséine et l'amidon sont préalablement purifiés au laboratoire (2). Ce régime est présenté sous forme de bouillie.

Douze autres rats de même sexe et de même poids reçoivent le même régime additionné de 800 U. I. de vitamine D, pour 100 g de matière sèche. La consommation de nourriture de ces sujets est alignée sur la consommation moyenne des animaux privés de vitamine D.

Après une période préliminaire de 3 jours, les excreta sont recueillis pendant 21 jours. On trouvera ailleurs la description du dispositif expérimental utilisé (3).

A la fin de l'étude métabolique, les animaux sont anesthésiés à l'éther et sacrifiés par section de la carotide, le sang étant recueilli en vue de la détermination de la calcémie. On prélève ensuite les fémurs, les humérus, le sacrum, les pariétaux et les incisives inférieures. Les épiphyses du fémur et de l'humérus gauches sont séparées de la diaphyse : au-dessous du petit trochanter et au-dessus des condyles, pour le fémur; au niveau du col chirurgical et au-dessous de la cavité coronoïdienne, pour l'humérus. Enfin, tous les os ou fragments d'os sont séchés à l'étuve à 100°, dégraissés à l'alcool et incinérés au four électrique à 800° pendant 5 h, en vue du dosage des cendres et du calcium.

Résultats. — 1° La rétention calcique moyenne est de 0,5 mg par jour dans les deux lots, alors que des rats de même souche soumis à un régime normal à 0,4-0,5 % de calcium en fixent dans le même temps de 25 à 30 mg.

soit 50 à 60 fois plus. L'excrétion intestinale et rénale du calcium est également infime : 0,7 mg par jour chez les rats privés de vitamine D et 0,6 mg chez ceux qui en reçoivent (différence non significative), alors que des sujets soumis à un régime normal en éliminent de 25 à 35 mg, soit 40 à 60 fois plus.

Dans ces conditions, les effets de la vitamine D signalés plus loin ne peuvent résulter, ni d'une amélioration quantitative de l'absorption intestinale du calcium, ni d'une rétention accrue du calcium par l'organisme.

2° Avec vitamine D, la calcémie est normale : en moyenne 12,1 mg pour 100 ml de sérum sanguin. Sans vitamine D, elle atteint seulement 7,2 mg. La chute est donc de 40 %. Cette chute est hautement significative, le rapport critique dépassant 11.

3° Pour les fémurs (os entier, épiphyses ou diaphyse), les humérus (os entier, épiphyses ou diaphyse) et le sacrum, les quantités moyennes de matière sèche, de cendres et de calcium, ainsi que la composition minérale moyenne de l'os (taux de cendres rapporté à la matière sèche, taux du calcium rapporté aux cendres), sont les mêmes chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D et chez ceux qui en sont privés.

Les pariétaux et les incisives font exception. Les premiers ont un développement un peu moins rapide chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D que chez ceux qui en sont privés : sous l'action de la vitamine, le poids des os secs et dégraissés et les quantités absolues de cendres et de calcium qu'ils renferment sont diminués de 12-13 %. Bien qu'elles soient faibles, les différences sont significatives (rapports critiques : 3,5-4).

Inversement, le développement des dents est nettement plus rapide chez les sujets qui reçoivent de la vitamine D : le poids de leurs incisives à l'état sec et dégraissé, ainsi que les quantités de cendres et de calcium qu'elles renferment, dépassent de 18-21 % ceux des sujets privés de vitamine D. Ces différences sont hautement significatives (rapports critiques : 8-9).

Dans le cas des pariétaux et des incisives, il est important de souligner que, seule, l'élaboration de la matière osseuse est modifiée par l'administration de vitamine D. Son taux de minéralisation (teneur de la matière sèche en cendres et teneur des cendres en calcium) demeure identique chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D et chez ceux qui en sont privés.

Conclusions. — En soumettant de jeunes rats à un régime très pauvre en calcium, il est possible de faire disparaître tout effet quantitatif de la vitamine D sur l'absorption intestinale du calcium et sur sa rétention dans l'organisme. Dans ces conditions, l'introduction de vitamine D dans le régime relève la calcémie jusqu'à un niveau normal et exerce un effet « différentiel » sur l'élaboration de la matière osseuse : le développement

des pariétaux est plus lent qu'en l'absence de vitamine et celui des incisives est plus rapide, tandis que la croissance du fémur, de l'humérus et du sacrum n'est pas modifiée. En aucun cas, pourtant, on n'observe de changements dans le taux de minéralisation de la matière osseuse.

(1) L'obtention de balances calciques négatives chez le Rat en croissance est extrêmement difficile. Lorsqu'il est soumis à un régime de taux calcique très bas, ses pertes de calcium endogène deviennent remarquablement faibles.

(2) Par les méthodes décrites dans : P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiologie*, **44**, 1952, p. 123.

(3) J. Causeret, *Ann. Zootechnie*, 5, 1955, p. 5.

(*Laboratoire d'Études sur la Nutrition de l'I. N. R. A.*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

BIOLOGIE. — *Électrophorèse en gel d'amidon des protéines du sérum de* Carcinus mænas *Linné*. Note de M. **René Frentz**, présentée par M. Louis Fage.

L'adaptation de la technique d'électrophorèse en gel d'amidon à l'étude du sérum de *Carcinus mænas* donne des renseignements intéressants sur les protéines de ce milieu. Elle élève à 10 le nombre des fractions dénombrées et permet d'attendre des précisions nouvelles sur la physicochimie de l'hémocyanine ainsi que la biologie des Crustacés.

Les différentes techniques d'électrophorèse de zone (papier, gélose) ainsi que l'immuno-électrophorèse, ont permis de récents et notables progrès dans la connaissance des protéines de l'hémolymphe de *Carcinus mænas* (*C. m.*) (1), (2), (3) et des Crustacés Décapodes en général (4), (5).

A ces moyens d'investigation, l'électrophorèse en gel d'amidon de O. Smithies (6) vient d'ajouter des possibilités nouvelles et de remarquables résultats ont déjà été obtenus en sérologie humaine. Il est probable que dans le domaine des Invertébrés cette technique sera tout aussi féconde.

Le gel d'amidon est en effet un milieu dont les pores sont de l'ordre de grandeur des molécules protéiques. De ce fait, il joue en électrophorèse non seulement un rôle de support, mais encore celui de « filtre sélectif » vis-à-vis de molécules de différentes tailles. Or, les travaux de l'École de Svedberg et Pedersen, confirmés par ceux de J. Roche et Y. Derrien (7), ont montré que l'hémocyanine des Invertébrés peut être, chez un même individu, un système polydispersé composé de molécules de tailles et de P. M. différents. Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement électrophorétique en gel d'amidon du liquide cavitaire de *C. m.*

La technique de Smithies a été adaptée à notre sujet de la manière suivante : le gel est réalisé d'après les normes originales à partir d'amidon de pommes de terre hydrolysé pendant 75 mn. Au tampon borate, excellent

pour le sérum humain, nous avons substitué le tampon véronal sodique/HCl (pH 8,2 ; $\mu = 0,05$) que nous diluons de moitié pour la confection du gel. Cette modification donne des séparations bien meilleures avec le sérum de Crabe. Les électrophorèses ont été faites dans notre nouvelle cuve à usages multiples ([8]) qui permet la réalisation facile de six techniques différentes (papier, gélose, immuno-électrophorèse, micro-immuno-électrophorèse, amidon, gel d'amidon). Elles ont duré de 6 à 8 h sous une tension de 110 V, à la température ambiante. Pour les essais en séries, nous avons mis au point une microméthode dont la durée est réduite à 2 h et qui permet l'analyse simultanée de 18 échantillons. Les colorations ont été faites à l'amidoschwarz suivant le procédé classique. Les détails techniques seront publiés par la suite.

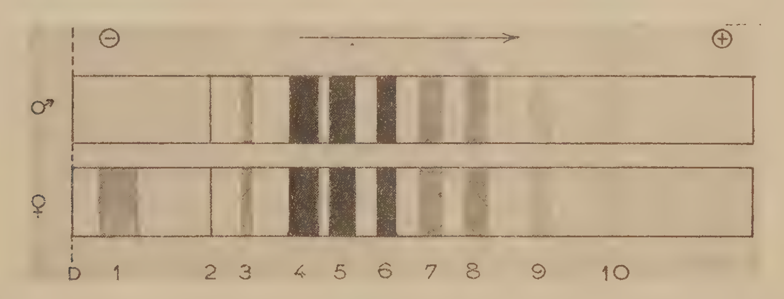


Fig. 1. — Electrophorèses de sérum de *Carcinus mænas* Linné ♂ et ♀. D, ligne de départ.

Dans ces conditions, le sérum de *C. m.* ♂ se sépare en neuf fractions dont la position, la largeur et l'intensité sont schématisées dans la figure 1. Chez les ♀ en vitellogenèse, une bande supplémentaire se place au voisinage de la ligne de départ. En attendant leur identification, ces fractions sont désignées par un numéro d'ordre. D'ores et déjà, par comparaison avec les électrophorèses sur papier et en gélose et par coloration spécifique, il est établi que la fraction 1 représente les lipoprotéines dénommées P dans nos travaux antérieurs. De plus, parmi les trois bandes les plus intenses 4, 5 et 6, contrairement à ce que pensent K. R. Woods et coll. ([9]), seules 4 et 5 sont dues à l'hémocyanine. En effet, la fraction 6 est due aux glycoprotéines caractéristiques de la préparation de la mue (fraction 1 sur papier et en gélose). L'origine des autres bandes n'est pas encore établie.

Les faits ainsi constatés appellent dès à présent quelques remarques :

1° Alors que sur papier et en gélose l'hémocyanine migre plus vite que l'albumine humaine et les glycoprotéines du Crabe, cette situation est inversée en gel d'amidon. L'hémocyanine, très ralentie, se classe dernière et se situe en tampon borate au niveau des haptoglobines humaines.

Ces observations illustrent bien le rôle « filtrant » attribué au gel d'amidon. Les grosses molécules ne s'y déplacent plus seulement suivant leur charge électrique, mais encore en fonction du freinage qu'elles subissent en passant dans les pores. Leur vitesse de migration devient la résultante de ces deux facteurs.

2° L'hémocyanine se manifeste par au moins deux bandes, ce qui confirme bien les données de l'ultracentrifugation et des autres techniques physico-chimiques. Ces deux bandes sont souvent inégales, la fraction 4 étant la plus constante alors que 5 est une variable qui peut s'effacer presque entièrement ou atteindre l'intensité de 4 suivant les individus. Ceci rejoint les conclusions de J. Roche et Y. Derrien qui signalent « que l'existence d'une ou de plusieurs fractions dans les solutions d'hémocyanines à pH 6,15 n'est ni caractéristique de certaines espèces, ni constante chez divers animaux appartenant à l'une de celles-ci ». Il sera du plus haut intérêt d'établir de quels facteurs physiologiques cette pluralité dépend et suivant quels mécanismes elle s'établit. Nous avons essayé de l'influencer par l'action de l'urée mais jusqu'à présent cette méthode n'a pas donné de résultats. D'autres essais sont en cours.

(1) R. Frentz, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1867.
(2) R. Frentz et A. Veillet, *XVe Congrès intern. Zool.*, 1958 (sous presse).
(3) R. Frentz, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2204.
(4) E. Zuckerkandl, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1959, p. 39.
(5) Y. De Haene, *IVe Coll. des Protéines des Milieux biologiques*, Bruges, 1956, p. 125.
(6) *Biochem. J.*, **61**, 1955, p. 629.
(7) *C. R. Soc. Biol.*, **131**, 1939, p. 386.
(8) R. Frentz, *Clin. Chim. Acta*, 1959 (sous presse).
(9) *Science*, **127**, 1958, p. 519.

(*Institut de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOLOGIE. — *Maintien du pouvoir fécondant du sperme de Verrat en présence de gaz carbonique* (1). Note de MM. **François du Mesnil du Buisson** et **Louis Dauzier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'insémination artificielle dans l'espèce porcine se place parmi les techniques qui sont susceptibles d'apporter à l'agriculteur à la fois une augmentation du niveau de production de ses animaux et la suppression d'un travail long et fastidieux comme il en existe beaucoup dans l'exploitation de la terre et des animaux.

Jusqu'à ce jour, deux obstacles s'opposaient à son utilisation : d'une part la difficulté à détecter l'œstrus de la Truie, d'autre part l'abaissement rapide de pouvoir fécondant du sperme conservé *in vitro*. Le travail que nous rapportons ici nous a permis de lever le second obstacle.

Normalement à la température de 15° C, le sperme de Verrat pur, non dilué, se conserve peu de temps : après 5 jours, il ne reste en général plus de spermatozoïdes vivants (2).

Mais comme nous l'avions suggéré déjà en 1957 (2), à la suite de recherches montrant l'avantage de diluer à l'aide d'une solution contenant du bicarbonate de sodium, la conservation du sperme sous atmosphère de gaz carbonique améliore considé rablement la survie; après 8 jours, à 15° C, 40 % des spermatozoïdes sont encore vivants (3).

Parallèlement à nos recherches, Van Demark et Sharma (4) ont montré l'intérêt d'un dilueur saturé de gaz carbonique pour le maintien pendant plusieurs jours du pouvoir fécondant du sperme de Taureau à la température ambiante.

En utilisant le dilueur proposé par ces auteurs, mais *sans jaune d'œuf*, avec une dilution égale à deux fois, nous avons observé encore 20 % de spermatozoïdes vivants après 20 jours de conservation à la température de 15° C.

Ces bons résultats de conservation de la survie nous ont conduits à étudier le maintien du pouvoir fécondant du sperme de Verrat ainsi dilué.

En utilisant du sperme conservé quelques heures dans un dilueur contenant du jaune d'œuf, nous avions obtenu (5) 63 % de Truies pleines après une insémination et montré que le pouvoir fécondant baissait dès la 6e heure de conservation. Ce pourcentage est comparable à ceux publiés par d'autres auteurs qui inséminèrent avec de la semence conservée, pure ou diluée, le même laps de temps (6), (7), (8), (9), (10), (11).

Cependant, certains de ces auteurs ont encore obtenu des résultats satisfaisants pendant les 24 premières heures de conservation (7), (6), (8), (10), (11). Mais les quelques résultats rapportés avec du sperme conservé deux jours (7), (10), (11), (12) montrent, pour la plupart, une baisse considérable du pouvoir fécondant et ne portent d'ailleurs que sur très peu d'animaux.

Après 3 jours de conservation, les expériences sont exceptionnelles et les naissances rares : Dziuk (9) obtient 32 % de Truies pleines (50 Truies) avec du sperme conservé 3 jours en présence de bicarbonate-glucose-jaune d'œuf, et Coronel et Masankay-Arenas (13) signalent une Truie fécondée avec du sperme utilisé 5 jours après la collecte.

Ces résultats expliquent pourquoi nous avons expérimenté sur le pouvoir fécondant du sperme de Verrat principalement après 3 jours de conservation. Le sperme a été conservé prédilué en ampoules scellées de 50 ou 60 ml soit à 15°, soit à la température ambiante; le jaune d'œuf n'a pas été utilisé. De jeunes Truies qui n'ont jamais porté et dont l'œstrus a été contrôlé deux fois par jour avec un Verrat ont été inséminées une fois au cours de la première moitié des chaleurs. Chaque Truie a reçu, au moment

de l'insémination artificielle, le contenu d'une ampoule, soit 7 à 12 milliards de spermatozoïdes dilués extemporanément avec le même dilueur ne contenant pas de gaz carbonique de manière à amener le volume inséminé à 250 ml, le gaz carbonique n'étant pas nécessaire au cours de la seconde dilution.

Le tableau montre, qu'après 3 jours de conservation, on obtient un pourcentage de Truies pleines égal à ce qui était obtenu seulement après quelques heures de conservation avec les modes de dilution classiques. Au sixième jour de conservation, 50 % des Truies sont encore fécondées.

Température de conservation ([a]).	Intervalle entre la collecte et l'insémination en jours ([a]).	J_1 et J_2.	J_3.	J_4.	J_5.	J_6.
Ambiant (17-22°C)	Nombre d'inséminations pratiquées...........	10	15	20	–	–
	Réussite après une intervention ([b]) (%).....	90	66,5	40	–	–
15°C	Nombre d'inséminations pratiquées...........	–	18	16	18	16
	Réussite après une intervention ([b]) (%).....	–	72,1	62,5	61,1	50

([a]) J_0 étant le jour de la collecte, J_1 le lendemain du jour de la collecte, etc.

([b]) Calculé après vérification du nombre des gestations (15 jours ou plus après l'insémination).

([c]) Composition du dilueur : citrate trisodique $11 H_2O$, 24,280 g; bicarbonate de sodium, 2,1 g; chlorure de potassium, 0,4 g; glucose anhydre, 3,0 g; para-aminophényl-sulfamide, 3,0 g; pénicilline, 1 000 000 U.I.; streptomycine, 1 g pour un litre d'eau distillée. Barbotage du CO_2 pendant 10 mn; pH 6,3-6,4.

Le nombre de porcelets obtenus semble normal, au moins pendant les quatre premiers jours (8,6 en moyenne sur 52 portées); en J_5 et J_6, le nombre de porcelets plus réduit dans notre échantillon (6,2 sur 15 portées) fait penser à une faible fécondation ou à une résorption embryonnaire plus importante. Enfin, ces résultats soulignent l'utilité du maintien du sperme à 15° C, plutôt qu'à 17-22° C (température ambiante) : différence de 20 % dans les résultats dès le quatrième jour.

En résumé, l'utilisation d'un dilueur saturé de gaz carbonique en l'absence de milieu biologique, a permis un maintien de la survie et de la motilité des spermatozoïdes du Verrat pendant 8 jours et de leur pouvoir fécondant dans des conditions jamais atteintes auparavant : après 3 et 6 jours de conservation, on a obtenu respectivement 27 et 50 % de Truies effectivement gestantes.

(1) Avec la collaboration technique de J. Goussopoulos et J.-P. Vincent.

(2) F. du Mesnil du Buisson, *Ann. Zootech.*, 4, 1957, p. 391.

(3) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, 1959 (sous presse).

(4) N. L. Van Demark et U. D. Sharma, *J. Dairy Sc.*, 40, p. 438.

(5) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, 4, 1957, p. 401.

(6) A. V. Kvasniski et L. A. Konukhova, *Vest Selskokhoz. Nauki*, fasc. 5, 1958, p. 68.

(7) S. Ito, T. Niwa et A. Kudo, *Jap. J. Zootech. Sc.*, 19, 1949, p. 113.

(8) T. Niwa, *Artificial Insemination with Swine in Japan*, *Nat. Inst. of Agric. Sc.*, 1958, un fascicule.

(9) P. J. Dziuk et G. H. Henshaw, *J. Amin. Sc.*, 17, 1958, p. 554.

(10) C. Polge, *Vet. Rec.*, 68, 1956, p. 62.

(11) J. Aamdal et I. Hogset, *J. Amer. Vet. Med. Ass.*, 131, 1957, p. 59.

(12) C. Polge (Communication personnelle), 1957.

(13) A. B. Coronel et Masankay-Arenas, *Phillip. J. Animal Ind.*, 15, 1954, p. 43.

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du mode d'action de la nystatine sur* Candida albicans. Note de MM. **Roger Osteux**, **Tran-Van-Ky** et **Jean Biguet**, présentée par M. René Fabre.

Des cellules de *Candida albicans* marquées par ^{32}P laissent exsuder dans le milieu environnant des quantités importantes d'ions phosphoriques quand elles sont mises en présence de nystatine ; l'action antifongique de cette substance paraît donc en rapport avec une modification de la perméabilité de la membrane cellulaire.

Dans une Publication précédente (1), nous avons décrit la vitesse d'apparition, dans les milieux de culture de *Candida albicans*, des acides organiques qui constituent habituellement les étapes du cycle citrique. En faisant croître ce microorganisme en présence de doses croissantes de nystatine, nous avons constaté que ces acides organiques apparaissaient dans le même ordre, mais beaucoup plus rapidement que dans les conditions normales. Cette observation a été le point de départ d'une hypothèse suivant laquelle la nystatine agirait électivement sur les membranes cellulaires du microorganisme sensible en modifiant leur perméabilité : cette modification entraînerait la fuite de métabolites essentiels et, par suite, une « carence » qui serait responsable de l'action fongistatique ou fongicide, suivant le degré d'altération. Pour déceler ces variations éventuelles de la perméabilité cellulaire de *C. albicans*, nous avons pensé qu'il serait commode de suivre le passage dans le milieu de culture de dérivés de l'acide phosphorique intra-cellulaires marqués par le radio-phosphore. Les cellules de levures « marquées » sont obtenues par culture de 96 h sur milieu liquide de Sabouraud réparti en tubes de 60 ml et contenant par tube 10 μc de PO_4Na_2H radioactif. Les cellules sont recueillies par centrifugation et lavées trois fois avec du sérum physiologique ; le culot est mis en suspension dans 50 ml de sérum physiologique et constitue le matériel de départ.

a. Action de la nystatine à concentration croissante. — La nystatine est dissoute dans le propylène-glycol à la dose de 1 mg pour 10 ml (le propylène-glycol est sans action sur *Candida albicans*, mais les essais-témoins sont néanmoins réalisés en présence d'une même quantité de ce solvant).

La suspension de cellules de *C. albicans* marquées est diluée et répartie dans une série de tubes, dans lesquels on ajoute des doses croissantes de la solution de nystatine. On laisse en contact pendant 60 mn à 37° C, on centrifuge et la radioactivité du liquide limpide surnageant est mesurée et exprimée en impulsions par minute pour un même volume de surnageant. Le tableau ci-dessous reproduit un exemple des résultats que nous avons obtenus constamment au cours de nos expériences.

Concentration en nystatine (μg par ml)	0	2,5	5	7,5	10
Nombre de coups par minute....................	22	60	125	161	220

b. Action de la nystatine à concentration constante en fonction du temps. — On met en incubation à 37° C une série de tubes contenant la même quantité de suspension de levure marquée sans nystatine et une autre série additionnée de 10 μg de nystatine par millilitre. On prélève un tube de chaque série après 15, 30 mn, etc., et l'on mesure la radioactivité du liquide surnageant après centrifugation immédiate, comme précédemment.

Temps de contact (mn)	15	30	45	60	90	120
Nombre de coups-minute :						
Sans nystatine....................	30	28	29	30	31	29
Avec nystatine	50	85	135	200	190	180

De ces deux séries d'essais, il ressort que la nystatine agit rapidement sur *C. albicans* et entraîne la sortie de dérivés phosphorylés marqués hors des cellules avec une vitesse qui est fonction : 1° de la concentration en antibiotique (qui est toujours faible et de l'ordre des concentrations fongistatiques); 2° du temps d'action, le maximum étant atteint en 1 h.

L'étude en chromatographie de partage sur papier et autoradiographie des chromatogrammes montre que le radio-phosphore exsudé est presque entièrement sous forme d'ions orthophosphoriques; nous avons vérifié l'absence de phosphatase extra-cellulaire, ce qui n'est pas en faveur de l'hydrolyse de dérivés phosphorylés préexistants.

Il restait à vérifier si cet effet de la nystatine sur *C. albicans* était bien spécifique et en rapport avec l'activité antibiotique de cette substance à spectre d'action très réduit; on pouvait se demander si d'autres antibiotiques, auxquels *C. albicans* est pratiquement insensible, ne modifiaient pas la perméabilité cellulaire d'une façon analogue. Or, nous avons pu constater, dans trois séries d'expériences identiques aux précédentes, que les suspensions de *C. albicans* marquées au radio-phosphore se comportaient normalement en présence d'auréomycine et de pénicilline et ne libéraient pratiquement pas de radicaux phosphoriques. D'autre part, des suspensions de microorganismes marqués au ^{32}P et insensibles à la nystatine, comme *Staphylococcus aureus* (Oxford) et *Clostridium Welchii* S. R. 12,

ne libèrent en présence de l'antifongique aucune substance radioactive. Il en est d'ailleurs de même quand ces microorganismes sont mis en présence d'auréomycine et de pénicilline, auxquelles ils sont cependant très sensibles.

Conclusion. — Le mécanisme d'action de la nystatine sur *C. albicans* paraît bien impliquer des modifications de la perméabilité cellulaire; la comparaison avec d'autres antibiotiques et d'autres microorganismes révèle, en effet, des rapports étroits entre l'activité antifongique très spécifique de la nystatine et son action sur les échanges entre les cellules de levure et le milieu où elles baignent.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 512.

(*Laboratoires de Chimie biologique et de Parasitologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

GÉNÉTIQUE. — Triticum hispahanicum *: une nouvelle espèce de Blé cultivé originaire d'Iran.* Note de M. **Henri Heslot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude d'un échantillon de Blé cultivé originaire d'Iran conduit à lui reconnaître des caractères suffisamment particuliers pour justifier la création de l'espèce nouvelle *Triticum ispahanicum*.

A l'occasion d'une mission qu'il a effectuée en Iran, au cours de l'été 1957, M. le Professeur Viennot-Bourgin a rapporté à mon intention divers échantillons de Blés cultivés.

L'un d'entre eux m'est d'emblée apparu comme un type inconnu, représentant vraisemblablement une espèce nouvelle. Un comptage des chromosomes dans les méristèmes radiculaires a donné $2n = 28$.

J'ai pris contact avec M. Ataï, professeur à l'Université d'Agriculture de Karadj (Iran) en lui demandant s'il lui était possible de m'indiquer l'origine de ce Blé et en le priant de m'envoyer des graines de formes voisines qui pourraient être éventuellement en sa possession.

M. Ataï m'a fait parvenir quelques épis d'un Blé cultivé dans la région d'Ispahan qui, de fait, s'est révélé être étroitement apparenté au type initialement récolté. Les deux formes sont à considérer comme deux variétés d'une même espèce. Toutes deux ont $2n = 28$ chromosomes.

Au cours de la saison 1958, j'ai cultivé ces Blés à Paris. Simultanément, j'ai envoyé des graines du premier type à M. le Professeur Zhukovsky, directeur de l'Institut de Botanique appliquée et d'Amélioration des plantes de Léningrad et à son collaborateur, M. le Docteur Jakubziner,



Fig. 1. — Épi de *Triticum ispahanicum* var. *uniaristatum*.
Fig. 2. — Épi de *Triticum ispahanicum* var. *biaristatum*.
Fig. 3. — Épillets et grain de la var. *uniaristatum*.
Fig. 4. — Épillets et grains de la var. *biaristatum*.

chef de la section des Blés de cet Institut. Ce Blé a été semé et examiné à la Station d'essais de Tachkent, en Asie centrale.

Au terme de cet examen, MM. Zhukovsky et Jakubziner sont parvenus à une conclusion identique à la mienne, à savoir qu'il s'agit d'une espèce nouvelle. Entre temps, M. Ataï me fournissait les indications suivantes sur l'échantillon qu'il m'avait fait parvenir : « Ce Blé est cultivé presque à l'état pur sur une aire restreinte dans quelques villages du canton de Vazrak (région de Faridan, Province d'Ispahan), à une altitude de 2 000-2 500 m. C'est un Blé alternatif. Sa culture est pratiquée avec irrigation. Pour le moissonner, on pratique deux battages. »

Cette façon de procéder s'explique sans doute par le fait que le grain — sans être à proprement parler vêtu — est cependant étroitement enfermé dans les glumes et les glumelles.

A cette espèce nouvelle, je propose de donner le nom et la diagnose qui suivent :

Triticum ispahanicum sp. nob. : Planta annua, æstiva, ad 90-100 cm alta; culmus erectus. Foliæ leviter villosæ. Spica oblonga ad 9-10 cm longa, 10-11 mm lata, maturatione lutea, glabra, semidensa ($d = 20$-22). Spiculæ bifloræ et trifloræ. Glumæ elongatæ ad 12-15 mm, angustæ (2 mm), brevidentatæ (0-1 mm). Rachis maturatione fragilis. Pili rachidis articulorum breves, luteoli. $2n = 28$.

1. Spiculæ uniaristatæ. Arista brevis, ad 6-8 cm, subridiga : var. *uniaristatum*.

2. Spiculæ biaristatæ. Aristæ inæqualæ ad 10-11 cm : var. *biaristatum*.

Habitat : Iran, Ispahan. $h = 2\,000$-$2\,500$ m.

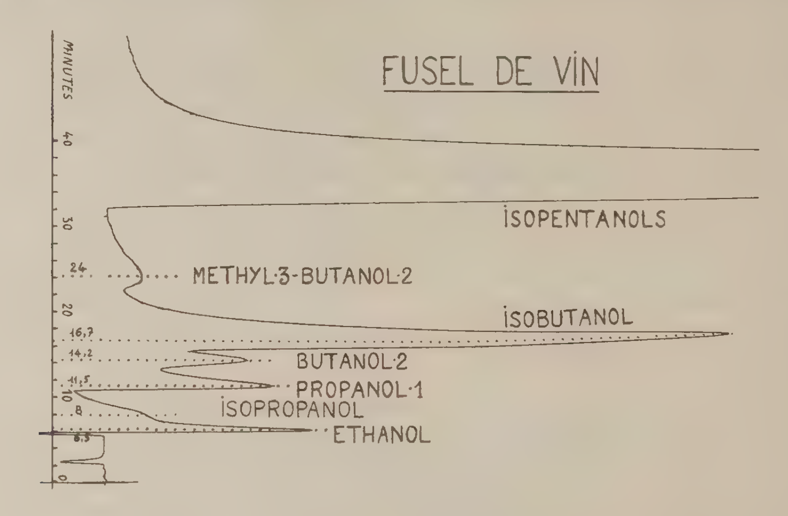
MM. Zhukovsky et Jakubziner ont coopéré à la rédaction de cette diagnose.

(Institut National Agronomique.)

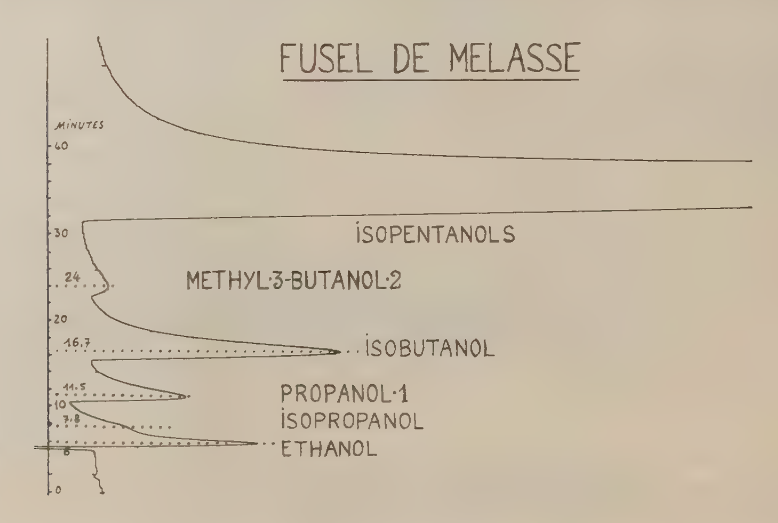
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de méthyl-3 butanol-2 (isopropylméthylcarbinol) et de pentanol-3 (diéthylcarbinol) dans les produits de la fermentation alcoolique.* Note de MM. **Jacques Baraud** et **Louis Genevois**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons étudié, au moyen de la chromatographie dite en phase vapeur, divers échantillons de fusels provenant de fermentations vinaires, ou de fermentations de jus ou de mélasses de betteraves. La colonne adsorbante d'une longueur de 4 m était constituée par de la célite à 30 % de silicone; elle était chauffée à 80°, et parcourue par un courant d'azote circulant à raison de 0,9 l/mn, la pression d'entrée dans l'appareil était de 645 mm Hg, la pression de sortie de 550 mm Hg; l'appareil utilisé était

celui de Griffin and George. Dans les fusels de vin, nous avons trouvé : éthanol, traces d'isopropanol, propanol normal et butanol secondaire en quantités du même ordre, isobutanol en assez grande quantité, le méthyl-3



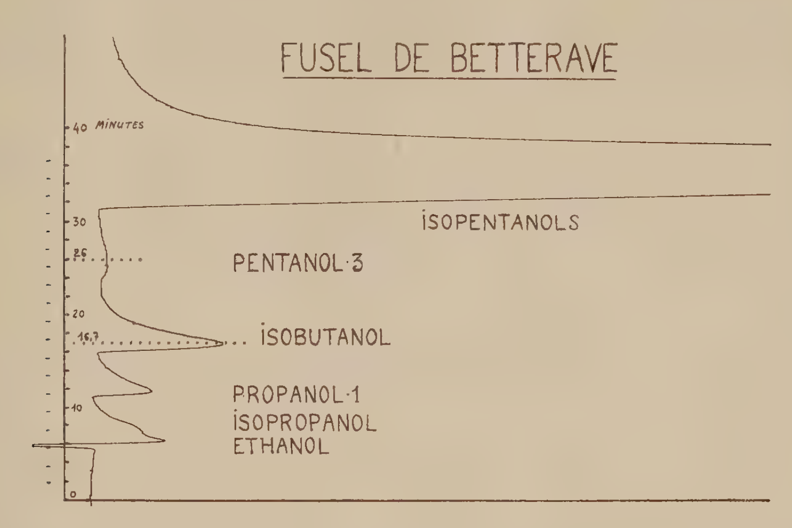
butanol-2, qui sortait au bout de 24 mn, et qui a été identifié par addition de produit synthétique; les alcools isoamyliques actif et inactif sortaient



au bout de 35 mn, sans être séparés dans notre dispositif; enfin, l'hexanol normal sortait au bout de 1 h 35 mn.

Dans les fusels de mélasse et de jus de betteraves, le butanol secondaire est absent, l'isobutanol en quantité nettement plus faible que dans les

fusels de vin; dans les fusels de mélasse étudiés, le méthyl-3 butanol-2 est aussi net que dans les fusels de vin.



Par contre, dans les fusels de betterave, ce dernier alcool semble absent et remplacé par le pentanol-3, identifié par addition du produit synthétique; ce corps, qui bout à 115°, passe 2 mn plus tard que le méthyl-3 butanol-2, qui bout à 112°.

Dans les fusels de vin, la présence de méthyl-3 butanol-2 a été retrouvée dans les fractions distillant entre 105 et 120° par la spectrographie infrarouge et par le spectre Raman.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de la carence en vitamine C sur le métabolisme du calcium chez le Cobaye.* Note de MM. **Georges Manoussos** et **Gérard Milhaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons mesuré chez le Cobaye la vitesse de fixation du calcium sur l'os et la grandeur du fonds commun calcique chez des animaux normaux, carencés partiellement et totalement en vitamine.

L'emploi du calcium radioactif permet de mesurer chez l'Homme ou l'animal vivant un certain nombre de grandeurs importantes relatives au métabolisme du calcium, en particulier la vitesse de fixation du calcium sur l'os et le fonds commun calcique (masse de calcium de l'organisme rapidement en équilibre avec le calcium sanguin) [1].

On sait, d'autre part, que la carence en vitamine C provoque des lésions ostéoarticulaires caractéristiques cliniquement et histologiquement. Tou-

tefois, les répercussions de cette avitaminose sur la vitesse de fixation du calcium sur l'os et sur le fonds commun calcique ne sont pas connues et nous nous sommes efforcés, dans ce travail, de les établir chez le Cobaye.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Animaux et régimes.* — On soumet quatre lots de dix cobayes mâles âgés de deux mois et demi et pesant environ 400 g, à quatre régimes différents :

a. Régime I. — Carence totale en acide ascorbique selon Mouriquand et Michel [2]. Ce régime comprend du foin très sec (25 µg de vitamine C par kilogramme), de l'orge moulue et de l'eau à volonté.

b. Régime II. — Identique au régime I mais supplémenté par l'ingestion quotidienne de 0,5 mg d'acide ascorbique.

c. Régime III. — Identique au régime I mais supplémenté par l'ingestion quotidienne de 40 mg d'acide ascorbique.

d. Régime IV. — Foin frais, orge moulue, betteraves, carottes, légumes verts.

Le régime I correspond à une carence totale en acide ascorbique; le régime II à une carence partielle; le régime III corrige la carence en vitamine C et les animaux ayant reçu ce régime sont appelés « animaux témoins »; enfin, le régime IV représente une alimentation équilibrée et les animaux ayant reçu ce régime sont appelés « animaux de contrôle ».

2. *Utilisation du calcium* 45. — On injecte par voie intraveineuse 300 µC de ^{45}Ca sous forme de Cl_2Ca (150 µg) entre le 20e et le 22e jour après le début de la mise au régime. La radioactivité spécifique du calcium sanguin est mesurée aux 2e, 4e et 6e heures après l'injection. Les selles et l'urine sont recueillies séparément et leur radioactivité totale est mesurée. Les résultats sont interprétés selon la méthode décrite d'autre part [1].

3. *Examens anatomopathologiques.* — Après la dernière prise de sang les animaux sont sacrifiés et une patte postérieure est prélevée.

RÉSULTATS. — Le tableau I rapporte les résultats d'animaux soumis aux quatre régimes.

TABLEAU I.

	Vitesse de fixation sur l'os (mg/h).	Vitesse d'excrétion urinaire (mg/h).	Vitesse d'excrétion fécale (mg/h).	Fonds commun calcique (mg).	Variation de poids en 3 semaines (% du poids de départ).
Carence totale	2,2	0,5	0,9	9,4	— 32
	3,3	0,6	0,6	8,5	— 27
Carence partielle	7,8	0,7	0,8	40	+ 1
	6,4	0,6	0,5	33	— 2
	7,7	0,8	0,6	36	— 2
Animaux témoins	9,3	0,5	0,4	32	+ 13
	9,2	0,6	0,5	26	+ 13
Animaux de contrôle	9,5	0,9	0,7	45	+ 30
	9,9	0,8	0,8	38	+ 27

Il ressort de ce tableau que les excrétions urinaires et fécales ne sont pas modifiées par les régimes. Les animaux témoins ont une moins bonne croissance que les animaux de contrôle bien que les vitesses de fixation sur l'os soient voisines et le fonds commun calcique légèrement plus faible. Chez les animaux partiellement carencés, il n'y a pas de variation du poids ni de la masse du fonds commun, seule la vitesse de fixation est abaissée de 25 %. Chez les animaux en carence totale la perte de poids est de 30 % et le fonds commun calcique, aussi bien que la vitesse de fixation sur l'os, ne représentent plus qu'une faible fraction de la valeur normale.

Pour préciser les variations observées, nous avons fait deux autres sortes d'expériences :

1° Correction de la carence partielle par administration, pendant trois semaines, du régime III;

2° Mise en carence totale d'un animal de contrôle par administration, pendant trois semaines, du régime I.

Le tableau II rapporte les résultats.

Tableau II.

		Vitesse de fixation sur l'os (mg/h).	Vitesse d'excrétion urinaire (mg/h).	Vitesse d'excrétion fécale (mg/h).	Fonds commun calcique (mg).	Variation de poids en 3 semaines (% du poids de départ).
Corection de la carence partielle	Avant...	7,7	0,8	0,6	36	— 2
	Après...	9,6	0,7	0,8	41	+ 25
Mise en carence totale	Avant...	9,9	0,8	0,8	38	+ 27
	Après...	4,5	0,7	0,7	18	— 29

Ces résultats s'accordent avec ceux du tableau I, puisque la correction de la carence partielle rétablit des valeurs normales pour la vitesse de fixation sur l'os et le fonds commun, et que la mise en carence totale d'un animal de contrôle détermine un abaissement important de ces deux grandeurs.

Les examens macroscopiques et microscopiques de l'articulation tibio-fémorale et du tissu musculaire faits par le Professeur Rutishauser et le Docteur Lagier ont montré des modifications caractéristiques, soit d'une carence totale, soit d'une carence partielle en acide ascorbique en accord avec les prévisions expérimentales.

Conclusion. — L'avitaminose C expérimentale provoque, chez le Cobaye, des perturbations importantes du métabolisme du calcium qui se traduisent par une diminution de la vitesse de fixation du calcium sur l'os et de la masse du fonds commun calcique. L'administration de vitamine C à des animaux carencés rétablit la normalité de ces deux grandeurs.

(1) G. Milhaud et J. P. Aubert, *Semaine des Hôpitaux. Pathologie et Biologie*, 34, 1958, p. 407.

(2) G. Mouriquand, *Vitamines et carences alimentaires*, Albin Michel, Paris, 1942, p. 117.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la caractérisation et l'isolement par chromatographie et électrophorèse sur papier de substances observées au cours de la mélanogénèse* in vitro. Note de Mlle **Simone Bouchilloux** et Mme **Annie Kodja**, présentée par M. René Fabre.

L'utilisation de la chromatographie et le l'électrophorèse sur papier pour l'étude de la mélanogénèse *in vitro* nous a conduits à observer et à isoler en petites quantités un certain nombre de substances, identifiées ou non, susceptibles d'être des intermédiaires ou des produits de transformation de ceux-ci.

La L-DOPA, l'hydroxytyramine (OH-tyra) et la nor-adrénaline (nor-adré) en solution dans l'eau bidistillée (1) ont été oxydées pendant des temps variables par Ag_2O ou par une polyphénoloxydase de champignon (P.P.O.) purifiée (2), tous deux en quantité sub-optimale. Les filtrats de l'oxydation chimique ou les essais enzymatiques ont éventuellement été additionnés de divers « réducteurs », en quantité minimale pour obtenir une disparition de la coloration rouge : $S_2O_4Na_2$ à l'état sec, formaldéhyde-sulfoxylate de sodium, SO_3Na_2 à pH acide, acide ascorbique, BH_4K. La chromatographie a été effectuée selon les méthodes classiques mais avec les précautions nécessitées par l'instabilité de la plupart des substances rencontrées : séchage à froid, rapidité d'exécution, emploi de papiers Whatman (1 ou 3 MM) préalablement lavés (3) pour les migrations dans l'eau, de préférence mais non exclusivement, pour celles dans le butanol-acide acétique — eau (78-17-5). Avant révélation par le réactif choisi on note les taches pigmentées spontanées (P) ainsi que les substances fluorescentes (F) par examen en lumière de Wood. L'isolement, par élution dans l'eau, de petites quantités des corps repérés a été effectué à l'obscurité et les spectres enregistrés avec un spectrophotomètre « Beckman DK_2 ».

Les électrophorèses ont été réalisées sur papier Whatman 1 en présence d'un tampon acétate d'ammonium 0,15 M de pH 6,7 (24 V/cm, 0,8 mA/cm, $t = 3$ h 1/2).

Le tableau ci-joint indique les principales substances objectivées et leurs réactions ou propriétés caractéristiques.

Avec la L-DOPA on observe principalement une tache pigmentée quinonique P (stable seulement en migration dans l'eau) et deux substances indoliques, *o*-dihydroxylées, fluorescentes en bleu et violet, F_1 et F_2. F_1 est comparativement plus abondant après migration dans le butanol acétique qu'après migration dans l'eau, et en général après acidification. F_1 et F_2, oxydables par la P.P.O., sont issus de la transformation de P (vraisemblablement le DOPA-chrome), soit *in vitro*, soit même sur papier (une chromatographie bidimensionnelle en eau le démontre). F_2 a été identifié au 5.6-dihydroxyindole par comparaison de ses caractères chromatographiques et spectrophotométriques à ceux du corps de référence (4). F_1 absent des milieux d'oxydation de OH-tyra

et de nor-adré est très vraisemblablement l'acide 5.6-dihydroxyindole-2-carboxylique, son spectre d'absorption en ultraviolet étant très comparable à celui du dérivé méthoxy correspondant [5]. Enfin une faible fluorescence jaune réductrice, indolique, oxydable par la P.P.O et de caractère nettement acide n'a pas été identifiée. Son spectre et ses caractères chromatographiques et électrophorétiques sont très voisins de ceux d'une substance fluorescente en jaune présente dans l'oxydation de la nor-adrénaline (F''_j). Il est à remarquer que l'addition de réducteurs en quantités variables n'a pas permis de déceler la forme réduite du DOPA-chrome, mais, avec $S_2O_4Na_2$ et SO_3Na_2, une combinaison, sulfoxylique ou sulfitique, de celui-ci, fluorescent intensément en jaune [6].

	R_f		Déplacement	Fluorescence	NO_3Ag amm.				R.		Absorption ultraviolette sol. eau bidist.	
	B. A. W₁ ord.	H_2O W₁ lavé.	vers l'anode.	l. de Wood.	rapide.	lent.	R. Pauly.	R. Ehrlich.	phosphomolybdique.	P.P.O.	λ_{max} (mμ).	λ_{min} (mμ).
DOPA...	0,09	0,70	+3,2	−	+		+		+	+	280	250
....		0,92	+	−		+		+		+	303 470	255 375
....	0,37	0,55	+2,5	*Bleu*	+		+	+	+	+	313	264
....	0,65	0,37	+1,9	*Violet*	+		+	+	+	+	298 273	280 244
-TYRA..	0,29	0,20	−1	−	+					+		
....		0,70	+	−		+				+		
....	0,65	0,37	+1,9	*Violet*	+					+	298 273	280 244
R-ADRE.	0,19	0,16	0,0	−	+					+	278	247
....		0,75	+	−		+				+	485	
....	0,02	0,93	+7	*Jaune*		+					340	290
....	0,24	0,31	+3,2	*Vert*	+					+	280 380	260

Avec l'hydroxytyramine, on observe : une tache pigmentaire P′ (en eau seulement), le 5.6-dihydroxyindole (F_2) et une substance de fluorescence jaune F'_j non identifiée, mais de caractères chromatographiques et électrophorétiques identiques à ceux de F''_j se formant dans l'oxydation de la nor-adré.

Par chromatographie bidimensionnelle en eau, on constate que P′ se transforme en F_2 et F'_j.

Avec la nor-adrénaline, on observe une tache pigmentée P″ (en eau seulement), deux substances de fluorescence verte FV et jaune F''_j. Par chromatographie bidimensionnelle en eau, P″ (nor-adrénochrome) se transforme en F''_j et en FV. Sur la base des observations de Harley-Mason [7] relatives

à l'adrénochrome, nous pensons que F''$_{f}$ pourrait représenter l'ion mixte suivant :

tandis que FV serait le 3.5.6-trihydroxyindole (l'alcalinisation ménagée du nor-adrénochrome l'augmente très fortement). Enfin, on constate qu'en présence de tous les réducteurs utilisés, le nor-adrénochrome se transforme en 5.6-dihydroxyindole ([8]). Ce processus avait été signalé par Harley-Mason en ce qui concerne l'adrénochrome et récemment confirmé par chromatographie ([9]). L'importance éventuelle de cette réaction dans l'utilisation biologique des catecholamines comme mélanogènes est à souligner.

([1]) Ceci afin d'opérer la chromatographie en l'absence de sels, l'oxydation à des pH compris entre 4,5 et 6,8 ne modifiant que la proportion des substances rencontrées.

([2]) Préparée par le Dr Kertesz (D. Kertesz et R. Zito, *Nature*, **179**, 1957, p. 1017).

([3]) D'abord par un mélange à parties égales d'alcool éthylique et d'acide acétique 2N ensuite par H_2O.

([4]) Le Docteur Beer nous a envoyé un échantillon de 5.6-diacétoxyindole que nous avons hydrolysé selon le protocole qu'il avait précédemment décrit (R. J. S. Beer, K. Clarke et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2223).

([5]) H. Mason, *J. Biol. Chem.*, **172**, 1948, p. 83.

([6]) Le 5.6-dihydroxyindole peut également conduire à ce type de combinaison.

([7]) J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1276.

([8]) Avec $S_2O_4Na_2$ et SO_3Na_2, une certaine quantité de nor-adrénochrome et éventuellement de 5.6-dihydroxyindole formé se retrouvent sous une forme combinée, fluorescent en jaune.

([9]) R. A. Heacok et B. D. Laidlaw, *Nature*, **182**, 1958, p. 526.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine-Pharmacie, Marseille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *11 β-hydroxylation de la 17 α-hydroxy-11-désoxycorticostérone et oxydation de la 17 α-hydroxycorticostérone par le système modèle oxygène-ion ferreux-ascorbate.* Note de MM. **André Revol**, **Claude Nofre** et **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'action du système modèle oxygène-Fe^{2+}-ascorbate sur le composé S conduit, à l'image des systèmes biologiques, par 11 β-hydroxylation et 11-oxydation à l'hydrocortisone et à la cortisone. A la lumière de ces résultats, il semble qu'on puisse reconsidérer le rôle de l'acide ascorbique dans la corticostéroïdogénèse ainsi que les mécanismes d'hydroxylation.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons mis en évidence l'action hydroxylante du système modèle d'Udenfriend, oxygène-ion ferreux-ascorbate, vis-à-vis de la désoxycorticostérone, ce qui nous a permis

d'envisager le mécanisme de l'intervention de l'acide ascorbique dans la corticostéroïdogénèse. Dans la présente étude, nous décrivons l'action de ce système modèle sur la 17 α-hydroxy-11-désoxy-corticostérone, précurseur direct, par 11 β-hydroxylation de la 17 α-hydroxy-corticostérone, dans la corticosurrénale.

Nous avons opéré comme suit : le substrat en solution acétonique est ajouté à une solution tampon phosphate M/15 de pH 7,2 à une concentration de $0,3.10^{-3}$ M en présence d'acide ascorbique (56.10^{-3}), d'éthylène diamine tétracétate disodique (26.10^{-3}) et de sulfate ferreux ($5,2.10^{-3}$) et soumis à une oxygénation de 1 h à 37°. Par hydroxylation de la 17 α-hydroxy-11-désoxy-corticostérone (composé S) apparaissent deux nouveaux stéroïdes qui ont été étudiés comparativement à deux substances témoins : 17 α-hydroxycorticostérone (hydrocortisone) et 17 α-hydroxy-11-déhydrocorticostérone (cortisone).

Les stéroïdes ont été séparés par chromatographie sur papier Whatman n° 1 par la méthode ascendante dans le système de solvants : hexane-chloroforme (1 : 3)-formamide/diluée (1 : 1) au méthanol; par la méthode descendante dans les systèmes toluène-propane diol-1.2 et chloroforme-formamide/diluée (1 : 1) au méthanol. Les réactifs d'identification utilisés sont le bleu de tétrazolium, le réactif de Bush, l'acide phosphorique et le trichlorure d'antimoine.

Les deux stéroïdes formés correspondent respectivement à l'hydrocortisone et à la cortisone : ils présentent des migrations chromatographiques et des réactions de caractérisation identiques; mélangés avec des échantillons authentiques de stéroïdes témoins, ils ne donnent qu'une seule tache sur le chromatogramme.

Le dosage des stéroïdes a été effectué par la réaction de Porter et Silber sur les éluats méthanoliques, après séparation chromatographique sur papier. Les stéroïdes récupérés représentent 34 % de la teneur initiale, les proportions relatives du mélange étant de 74,4 % de composé S, 12,6 % d'hydrocortisone et 13 % de cortisone, ce qui représente, déjà, un rendement non négligeable.

La formation de cortisone à partir du composé S nous a incité à rechercher si l'hydrocortisone ne devait être considérée comme l'intermédiaire d'une réaction à processus oxydatif.

Le mode opératoire suivi (hydroxylation et caractérisation) est celui décrit ci-dessus, mais avec un temps d'oxygénation réduit à une demi-heure. A partir de l'hydrocortisone, il a été séparé par chromatographie sept stéroïdes, parmi lesquels la cortisone se trouve être le composé prépondérant. Les 60,6 % de stéroïdes extraits se répartissent en 76,25 % d'hydrocortisone inchangée, 11,40 % de cortisone et 12,35 % de stéroïdes non identifiés.

Ces résultats présentent un parallélisme évident avec les mécanismes biologiques : On sait que la corticosurrénale transforme par 11 β-hydroxylation le composé S en hydrocortisone; les réactions d'hydroxylation s'effectuent par substitution et non par hydratation d'intermédiaires insaturés ([2]), ([3]); l'acide ascorbique intervient dans de tels processus ([4]), vraisemblablement par la genèse de radicaux libres hydroxyles, en présence d'oxygène moléculaire ([5]). Enfin, l'oxydation *in vivo* de l'hydrocortisone en cortisone est un fait bien établi, concurremment à la formation de dérivés plus polaires ([5]), ([6]).

De même, le système modèle réalise l'hydroxylation stéréo-spécifique en 11 β du composé S, l'épicortisol n'ayant pu être caractérisé bien que présentant une mobilité chromatographique très différente de son isomère ([7]).

Les mécanismes d'oxydation catalytique de l'acide ascorbique ([8]) et de la scission homolytique du peroxyde d'hydrogène ([9]) permettent d'expliquer le rôle joué par l'acide ascorbique : le radical monodéhydroascorbique, issu de l'acide ascorbique par un processus oxydo-catalytique, engendre par autoxydation du peroxyde d'hydrogène, qui se scinde à son tour selon une réaction de type Haber-Weiss, avec formation du radical libre OH.

Ainsi l'hydroxylation proprement dite résulterait d'une attaque primaire par un hydroxyle de l'hydrogène en 11 β du stéroïde, réaction suivie d'un couplage radicalique avec un second hydroxyle (hydroxylation par substitution radicalique).

Ce parallélisme d'action des systèmes modèle et biologique se confirme également par l'existence à côté de la 11 β-hydroxylation d'une 11-oxydation avec formation de cortisone.

(1) A. Cier, C. Nofre et A. Revol, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 542.

(2) S. Bergstrom, D. Lindstredt, B. Samuelson, E. J. Corey et G. A. Gregorion, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 2337.

(3) M. Hayano, M. Gut, R. I. Dorfman, O. K. Sebek et D. H. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 2336.

(4) H. Kersten, W. Kersten et Hj. Staudinger, *Biochim. Biophys. Acta*, **24**, 1957, p. 222.

(5) H. Kersten, S. Leonhaüser et Hj. Staudinger, *Biochim. Biophys. Acta*, **29**, 1958, p. 350.

(6) R. Neher et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1956, p. 2062.

(7) L. M. Reinecke, *Anal. Chem.*, **28**, 1956, p. 1853.

(8) A. Weissberger et J. E. Lu Valle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p. 700.

(9) F. Haber et J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, **147** A, 1934, p. 332.

(*Laboratoire de Chimie de la Section Technique du Service de Santé,*
108, *boulevard Pinel, Lyon et Laboratoire de Pharmacochimie,*
Faculté de Médecine-Pharmacie de Lyon.)

PHARMACOLOGIE. — *Différenciation histochimique des cholinestérases au niveau des jonctions neuromusculaires et musculotendineuses du muscle droit abdominal de la Grenouille.* Note de Mme **Monique Pecot-Dechavassine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude, à l'aide d'inhibiteurs sélectifs, des activités cholinestérasiques décelées histochimiquement dans le muscle droit abdominal de la Grenouille, révèle la présence, aussi bien au niveau des insertions qu'au niveau des jonctions neuromusculaires, d'un mélange d'AcChE et de XChE dont les proportions sont différentes pour les deux localisations.

Dans des Notes antérieures [1], [2], nous avons mis en évidence, dans les broyats de muscle droit abdominal de Grenouille, par la méthode manométrique de Warburg-Ammon, la présence de différentes enzymes responsables de l'hydrolyse d'esters de la choline, d'une part, et de la thiocholine, d'autre part. L'inhibition sélective de ces enzymes par des anticholinestérasiques spécifiques permet de différencier des cholinestérases du type acétylcholinestérase (AcChE), responsables de l'hydrolyse spécifique de l'acétylcholine (AcCh), et des cholinestérases non spécifiques de l'AcCh (XChE), hydrolysant la butyrylcholine (BuCh). Ces deux types de cholinestérases hydrolysent, dans des proportions variables, la propionylcholine (PrCh), l'acétylthiocholine (AcThCh) et la butyrylthiocholine (BuThCh).

Pour préciser la distribution des cholinestérases dans le muscle droit abdominal de la Grenouille, nous avons utilisé la méthode histochimique de Koelle et Friedenwald [3]. Notre étude a porté sur les jonctions neuromusculaires ainsi que sur les jonctions musculotendineuses dont l'activité cholinestérasique a été étudiée par Couteaux [4].

Technique. — Nous avons utilisé la méthode de Koelle et Friedenwald [3], modifiée par Couteaux et Taxi [5]. Les recherches ont été faites sur coupes à congélation de 30-35 μ du muscle droit abdominal de grenouille, fixé au préalable *in situ* pendant 30 mn dans du formol à 10 % neutralisé. L'incubation avec les substrats a été pratiquée à pH 5,5 à la température du laboratoire. Le contact des coupes avec les milieux d'incubation, contenant l'AcThCh ou la BuThCh, a été réalisé durant des temps différents en vue de déterminer, pour chaque substrat, le délai nécessaire à l'apparition de la coloration de l'ensemble des jonctions neuromusculaires, d'une part, et de l'ensemble des jonctions musculotendineuses, d'autre part. Ce délai, *appelé temps seuil de visualisation*, ne concerne que les fibres musculaires « rapides » et ne tient pas compte des colorations des petites fibres « lentes » survenant à des périodes nettement distinctes [6].

Les expériences d'inhibition ont été réalisées, comme précédemment [1], [2] avec le DFP et le 3 318 CT. Les préparations ont été soumises à une gamme de concentrations de ces inhibiteurs en vue de déterminer les temps seuils de visualisation après inhibition. Ces temps sont d'autant plus grands que l'inhibition, réduisant la concentration enzymatique, a ralenti en conséquence l'hydrolyse du substrat. Nous avons, en particulier, relevé les concen-

trations d'inhibiteurs pour lesquelles la coloration apparaît après des temps deux fois plus grands et beaucoup plus grands (> 10) que le temps seuil témoin, permettant ainsi de fixer, avec approximation, des inhibitions respectives de 50 % et sous-maximales, se rapprochant asymptotiquement de 100 %.

Résultats. — Nous avons observé, tout d'abord, des colorations nettes des jonctions neuromusculaires et musculotendineuses avec l'AcThCh et la BuThCh. La coloration apparaît cependant plus tardivement avec ce dernier substrat. D'autre part, le temps d'incubation nécessaire est nettement plus grand pour les jonctions musculotendineuses (25-45 mn) que pour les jonctions neuromusculaires (10-15 mn) avec l'AcThCh; la coloration des deux localisations apparaît simultanément avec la BuThCh (45-70 mn).

TABLEAU I.

Temps seuil de visualisation.

	AcThCh.	BuThCh.
Jonctions neuromusculaires...............	10–15 mn	45–70 mn
» musculotendineuses.............	25–45 »	45–70 »

Dans le tableau II, où sont résumés les essais d'inhibition par le DFP et par le 3 318 CT, nous ne constatons que de faibles différences entre les CI-50 des jonctions neuromusculaires et des insertions tendineuses avec un même substrat. Les écarts sont dans la limite des erreurs expérimentales.

Il en est de même pour l'inhibition sous-maximale de l'hydrolyse de la BuThCh par ces deux inhibiteurs et de celle de l'AcThCh par le 3 318 CT, aux deux niveaux. Cependant l'inhibition sous-maximale de l'hydrolyse de l'AcThCh par le DFP fait exception. A la concentration de 5.10^{-7} de DFP, la coloration des jonctions musculotendineuses est supprimée, celle des jonctions neuromusculaires n'est empêchée qu'à la concentration de 3.10^{-6}. L'écart obtenu ne peut être ici imputable aux seules erreurs expérimentales.

TABLEAU II.

Concentrations inhibitrices 50 % *et sous-maximales de* DEP *et* 3 318 CT.

		CI-50		CI sous-maximales	
		AcThCh.	BuThCh.	AcThCh.	BuThCh.
DFP	Jonctions neuromusculaires...	2.10^{-7}	$7,5.10^{-9}$	3.10^{-6}	5.10^{-8}
	» musculotendineuses.	1.10^{-7}–2.10^{-7}	8.10^{-9}	5.10^{-7}	3.10^{-8}
3318 CT	» neuromusculaires...	3.10^{-6}–1.10^{-5}	8.10^{-4}	1.10^{-4}	6.10^{-3}
	» musculotendineuses.	3.10^{-6}–1.10^{-5}	8.10^{-4}	1.10^{-4}	5.10^{-3}

Discussion. — Les colorations obtenues avec l'AcThCh et la BuThCh permettent d'identifier la présence de cholinestérases — AcChE et XChE au niveau des jonctions neuromusculaires et musculotendineuses. Si l'on admet que le métabolisme de la XChE est voisin de celui de l'AcChE, la cholinestérase XChE apparaît moins abondante que l'AcChE aux deux niveaux.

en raison du retard important des temps seuils de visualisation obtenus pour la BuThCh par rapport à ceux relevés avec l'AcThCh. Les concentrations relatives des deux enzymes semblent différentes pour les deux localisations. En effet, le retard de la coloration avec la BuThCh par rapport à celui de l'AcThCh est nettement plus grand au niveau de la jonction neuromusculaire qu'au niveau de l'insertion tendineuse.

Le décalage entre les concentrations de DFP inhibant au maximum l'hydrolyse de l'AcThCh aux deux niveaux implique la même différence dans la constitution du mélange de cholinestérases. En effet, on doit recourir, dans le cas des jonctions neuromusculaires à une concentration de DFP (3.10^{-6}) nettement supérieure aux concentrations spécifiques des XChE (1). Par contre, au niveau des insertions, l'inhibition sous-maximale de l'hydrolyse de l'AcThCh a lieu à une concentration intermédiaire entre l'inhibition maximale des XChE, d'une part, et des AcChE, d'autre part.

La concentration relative de la cholinestérase de type XChE apparaît ainsi plus importante au niveau des insertions. Cette conclusion trouve une confirmation dans les résultats d'un travail biochimique en cours sur le muscle droit abdominal de la Grenouille. Toutefois, elle ne peut être considérée comme valable pour tous les muscles striés. En effet, dans de nouveaux essais, nous avons étudié, comparativement à ce muscle, le muscle latéral superficiel du Poisson-chat constitué uniquement de petites fibres à innervation multiple (7). La coloration est précoce (7 mn) et simultanée aux jonctions neuromusculaires et musculotendineuses, avec l'AcThCh. L'inhibition de l'hydrolyse de ce substrat a lieu aux mêmes concentrations pour les deux localisations. Cependant, nous n'avons pas observé de coloration avec la BuThCh aussi bien des jonctions musculotendineuses que neuromusculaires. Le système cholinestérasique du muscle latéral superficiel du Poisson-chat semble ainsi, contrairement au muscle droit abdominal de la Grenouille, dépourvu, ou au moins très pauvre, en cholinestérase de type XchE.

(1) J. Jacob et M. Dechavassine, *Experientia*, 12, 1956, p. 434.
(2) J. Jacob et M. Pecot-Dechavassine, *Experientia*, 14, 1958, p. 330.
(3) G. B. Koelle et J. S. Friedenwald, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 70, 1949, p. 617.
(4) R. Couteaux, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1974.
(5) R. Couteaux et J. Taxi, *C. R. Ass. Anat.* (38e Réunion), Nancy, 70, 1951, p. 1030.
(6) R. Couteaux, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 820.
(7) A. Barets, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 41, 1952, p. 305.

(*Laboratoire de Pharmacologie, Service de Chimie thérapeutique A, Institut Pasteur et Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action de la réserpine sur la réponse de la pression artérielle et de la membrane nictitante du Chat aux amines sympathicomimétiques.* Note de M. **Henri Schmitt** et Mme **Hélène Schmitt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réserpine accroît, quelques heures après son injection, les réactions de toutes les amines sympathicomimétiques, effet analogue à une énervation préganglionnaire. 20 h après, elle augmente les effets des catécholamines, mais diminue ceux de la tyramine, de la phényléthylamine et de l'éphédrine, comme une énervation postganglionnaire.

Dans une Note antérieure [1], nous avons signalé l'action diphasique de la réserpine vis-à-vis des amines sympathicomimétiques sur le système cardio-vasculaire du Chien : 4 h après l'injection de réserpine, on observe une potentialisation des actions de toutes les amines sympathicomimétiques; 20 h après, les effets des catécholamines sont accrus, tandis que ceux de la tyramine, de la phényléthylamine et de l'éphédrine sont diminués et même supprimés.

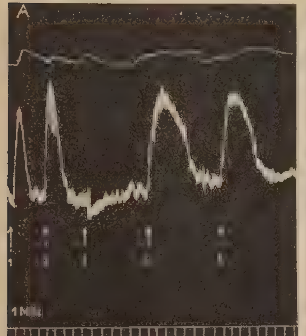
Nous avons poursuivi l'étude de ce phénomène sur la pression artérielle et la membrane nictitante du Chat anesthésié au pentobarbital (0,035 g/kg).

1. *Action sur la pression artérielle du Chat.* — 2 à 3 h après l'injection intraveineuse de 1 à 2 mg/kg de réserpine, les actions hypertensives de l'adrénaline, de la noradrénaline, de la phényléthylamine, de la tyramine et de l'éphédrine sont toutes accrues. La potentialisation est particulièrement nette pour la phényléthylamine et un peu moins pour la tyramine. De plus, la bradycardie et l'hypotension consécutives à l'injection de sérotonine chez le Chat sont fortement diminuées et suivies d'une hypertension importante.

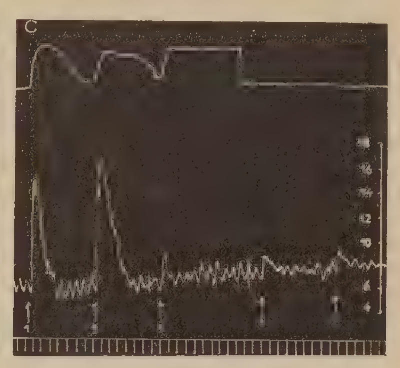
18 à 22 h après l'injection de l'alcaloïde, l'hypertension provoquée par l'injection des deux catécholamines s'accroît encore, tandis que la phényléthylamine, la tyramine et l'éphédrine ne provoquent plus de réactions ou seulement une légère hypertension. Après injection de sérotonine, on observe seulement une légère baisse tensionnelle inconstante suivie d'une très légère hypertension.

2. *Action sur la membrane nictitante.* — Dans les deux premières heures qui suivent l'injection de réserpine, les actions de l'adrénaline, de la noradrénaline et de la sérotonine sur la membrane nictitante sont diminuées tandis que les contractions obtenues par injection de phényléthylamine et de tyramine sont fortement potentialisées. La libération de sérotonine [2] provoquée par la réserpine peut expliquer la diminution de la sensibilité de la membrane nictitante aux catécholamines; en effet, nous avons constaté que de faibles doses de sérotonine diminuent la contrac-

tion de la membrane provoquée par ces amines. De plus, la mobilisation des catécholamines (3), (4) induite par la réserpine et l'augmentation de leur concentration sanguine (5) expliquent la potentialisation des actions de la phényléthylamine et de la tyramine, amines dont l'action indirecte (6) nécessiterait la présence de noradrénaline.







Chat ♀ : 2,900 kg 0,035 mg/kg I. P. de pentobarbital.

1re ligne : contractions de la membrane nictitante gauche;
2e ligne : pression artérielle enregistrée au manomètre à mercure;
3e ligne : temps en minutes.

En 1 : injection intraveineuse de 0,010 mg d'adrénaline;
» 2 : » » 0,010 mg de noradrénaline;
» 3 : » » 0,050 mg de sérotonine;
» 4 : » » 1 mg de phényléthylamine;
» 5 : » » 0,500 mg de tyramine;
» 6 : » » 2 mg de phényléthylamine;
» 7 : » » 1 mg de tyramine;
» A : avant injection intraveineuse de 1 mg/kg de réserpine;
» B : 4 h après;
» C : 20 h après.

Mais 4 à 5 h après l'injection de réserpine, la contraction de la membrane nictitante provoquée par les cinq amines sympathicomimétiques étudiées est accrue : la potentialisation est surtout importante pour la phényléthylamine et l'éphédrine, moins pour la tyramine et encore plus modeste pour l'adrénaline et la noradrénaline. La contraction provoquée par la sérotonine est diminuée. A ce moment, le taux des amines sympathicomimétiques dans l'organisme est réduit de 50 % (7) : l'action de la réserpine est analogue à celle d'une énervation postganglionnaire (8) (*fig.*).

18 à 20 h après l'injection de l'alcaloïde, on observe par contre, une modification de l'action des amines sympathicomimétiques analogue à celle d'une gangliectomie. L'action des deux catécholamines est accrue, mais la potentialisation est surtout marquée pour la noradrénaline dont l'action se rapproche ainsi de celle de l'adrénaline. Par contre, la phényl-

éthylamine, la tyramine et l'éphédrine sont inactives (*fig.*); mais l'éphédrine potentialise encore les actions de l'adrénaline vraisemblablement en inhibant son catabolisme. Comme sur la membrane chroniquement énervée ([9]), l'action de la sérotonine est fortement accrue.

Ainsi l'action de la réserpine provoque des modifications de la réactivité du système cardiovasculaire et de la membrane nictitante du Chat analogues à celle d'une énervation. 4 à 5 h après l'injection, on observe une analogie avec les effets d'une énervation préganglionnaire ou avec les effets précoces d'une gangliectomie. 20 h après, la similitude avec une énervation postganglionnaire chronique est manifeste. Ces résultats suggèrent que les modifications produites par l'énervation et la réserpine relèvent d'un même phénomène : la disparition de la libération continuelle du médiateur chimique par les terminaisons sympathiques postganglionnaires.

Simultanément à nos travaux, Burn et Randt ([10]) ont fait les mêmes constatations sur les effets tardifs de la réserpine vis-à-vis de différentes amines sympathicomimétiques et ont soulevé les mêmes hypothèses.

([1]) H. Schmitt et Mme H. Schmitt, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1523.
([2]) B. B. Brodie, P. P. Shore et A. Pletscher, *Science*, 123, 1955, p. 992.
([3]) M. F. Holzbauer et M. Vogt, *J. Neurochem.*, 1, 1956, p. 8.
([4]) A. Carlsson et N. A. Hillarp, *Kgl. fysiograph. Sällsk. Lund. Förh.*, 26, 1956, p. 90.
([5]) G. Kroneberg et H. J. Schümann, *Arch. exptl. Pathol. Pharmakol.*, 234, 1958, p. 133.
([6]) J. H. Burn et M. L. Tainter, *J. Physiol.* (*London*), 124, 1954, p. 25.
([7]) G. Kroneberg et H. J. Schümann, *Arch. exptl. Pathol. Pharmakol.*, 231, 1958, p. 361.
([8]) J. R. Innes et H. W. Kosterlitz, *J. Physiol.* (*London*), 124, 1954, p. 25.
([9]) U. Trendelenburg, *Brit. J. Pharmacol.*, 11, 1956, p. 74.
([10]) J. H. Burn et M. J. Rand, *J. Physiol.* (*London*), 144, 1958, p. 314.

(*Laboratoire de Thérapeutique, Faculté de Médecine, Paris.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'action vasculaire de quelques amino-2 oxazolines N-substituées.* Note de M. **René Giudicelli**, Mlle **Marcelle Beauvallet**, MM. **Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont préparé quatre termes nouveaux de la série des amino-2 oxazolines N-substituées et décrivent leurs effets vasoconstricteurs, très marqués pour deux composés, dont l'un est, de plus, doué de propriétés anesthésiques locales de surface supérieures à celles de la cocaïne.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré, par quelques exemples, que la série des amino-2 oxazolines N-substituées, de formule générale (I)

$$\begin{array}{l} CH_2 - N \\ \; | \qquad \quad \searrow C-NH-R \\ CH_2 - O \nearrow \end{array} \qquad (I)$$

comporte des dérivés qui, selon la nature de R, sont, à des doses comprises entre 2 μg/kg et 0,001 g/kg, soit vasoconstricteurs, soit vasodilatateurs et adrénolytiques, soit dénués d'action vasculaire.

Poursuivant nos recherches, nous avons préparé quatre arylamino-2 oxazolines nouvelles dont le radical R, les caractéristiques physiques, les analyses et le numéro conventionnel sont indiqués dans le tableau ci-après.

Ces bases sont synthétisées par la méthode précédemment décrite [2], en cyclisant dans l'eau à l'ébullition les N'-aryl N''-β-chloroéthylurées correspondantes. Ces dernières, de même que les arylamino-2 oxazolines auxquelles elles donnent naissance, sont des substances cristallisées blanches, insolubles dans l'eau.

R.	Solvant de recristallisation.	F (°C).	Analyse. N calc. (%).	Analyse. N trouvé (%).	Nos conventionnels.
	Arylamino-2 oxazolines.				
Méthyl-2' phényle..	Acétate d'éthyle-hexane 1 : 4	83-84	15,91	15,91	L. D. 2856
Méthyl-4' phényle..	Acétate d'éthyle	162-163	15,91	15,92	L. D. 2857
Diméthyl-2'.6' phényle........	Hexane + 5 % dichloro-1.2 éthane	81	14,73	14,65	L. D. 2855
Méthyl-2' chloro-6' phényle (*).....	Acétate d'éthyle	130	13,30	13,43	L. D. 2858
	N'-aryl N''-β-chloroéthyl urées.				
Méthyl-2 phényle..	Alcool-acétate d'éthyle 1 : 4	150-151	13,17	13,26	–
Méthyl-4 phényle..	Alcool-acétate d'éthyle 1 : 1	178-179	13,17	13,15	–
Diméthyl-2.6 phényle........	Acétate d'éthyle	159-161	12,36	12,37	–
Méthyl-2 chloro-6 phényle........	Alcool absolu	178-179	11,34	11,40	–

(*) La N'-(Méthyl-2 chloro-6 phényle) N''-β-hydroxyéthyl urée se forme comme sous-produit de la cyclisation. F 180-181°. Solvant de recristallisation : alcool-acétone 1 : 1.

L'étude pharmacologique des arylamino-2 oxazolines considérées a été effectuée en utilisant leurs chlorhydrates, très solubles dans l'eau.

Ces quatre composés sont tous vasoconstricteurs.

Comme les autres amino-2 oxazolines N-substituées douées de cette propriété, ils provoquent chez le Chien, par injection intraveineuse de doses comprises entre 2 et 20 μg/kg, une hypertension artérielle dont l'intensité et la durée augmentent avec la dose injectée et s'accompagne, lorsque celle-ci est suffisante, d'une bradycardie qu'on peut supprimer par l'injection de 0,001 g/kg de sulfate d'atropine dans la saphène. Cette

hypertension n'a pas lieu si l'on administre, auparavant, à l'animal, 0,001 à 0,002 g/kg de chlorhydrate d'yohimbine ou 0,01 g/kg de tolazoline par voie endoveineuse.

Elle est la conséquence d'une intense vasoconstriction facile à mettre en évidence :

— chez le Chien : par pléthysmographie de la patte; par oncographies rénale et splénique; par enregistrement du volume des fosses nasales;

— chez le Lapin : par la diminution du débit du liquide de perfusion dans l'oreille isolée; par la mesure, après administration intraveineuse de 0,005 g/kg des produits étudiés, de l'allongement du délai de diffusion, sous la peau irritée par application de chloroforme, du bleu trypan préalablement injecté dans la saphène (ce colorant diffuse au bout de 30 à 45 mn chez les animaux traités par le L. D. 2855 et dans un délai de 4 à 5 mn chez les témoins).

Cette vasoconstriction ne résulte pas d'une stimulation de la médullo-surrénale puisqu'elle se produit encore après surrénalectomie.

En outre, l'action vasoconstrictive des quatre arylamino-2 oxazolines est empêchée par l'injection endoveineuse préliminaire de tolazoline ou de chlorhydrate d'yohimbine employés aux doses indiquées ci-dessus.

L'ensemble de nos expériences montre que les substances examinées se rangent dans l'ordre décroissant d'activité vasoconstrictrice suivant :

$$2855 > 2856 > 2858 > 2857.$$

Le L. D. 2856 produit des effets vasoconstricteurs sensiblement identiques en intensité et en durée à ceux de la naphtazoline. Le L. D. 2858 s'en distingue par la durée de son action qui est plus brève; quant au L. D. 2857, il est nettement moins actif que ses trois homologues.

Comme les amino-2 oxazolines N-substituées vasoconstrictrices antérieurement décrites [1], les quatre dérivés étudiés manifestent indirectement leur pouvoir vasoconstricteur :

— en inversant, chez le Chien, les effets normalement hypotenseurs de l'injection intraveineuse de 1 à 2 μg/kg d'isoprénaline (le L. D. 2855 produit cette inversion à la dose de 0,0001 g/kg);

— en empêchant l'hypotension observée, d'une part, après l'injection dans la saphène de 1 à 5 μg/kg d'acétylcholine, d'autre part, après excitation électrique du bout périphérique du pneumogastrique.

En outre, le L. D. 2855 exerce des effets anesthésiques locaux de surface 1,5 fois plus puissants que ceux de la cocaïne, offrant ainsi un exemple, jusqu'ici assez rare, de l'association, dans la même molécule, de propriétés anesthésiques locales et vasoconstrictrices.

Enfin, certaines des amino-2 oxazolines N-substituées étudiées ici et

précédemment ([1]) jouissent d'intenses propriétés sédatives centrales qui feront l'objet d'une prochaine publication.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 891.
([2]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959 (sous presse).

PARASITOLOGIE. — *Contribution à la connaissance du cycle évolutif des* Dicrocœliidæ (Trematoda, Digenea) : *Développement expérimental de* Dicrocœlioides petiolatum (*A. Railliet*). Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

Alcide Railliet (1900) a décrit sous le nom de *Dicrocœlium petiolatum* un parasite recueilli dans la vésicule biliaire du Geai en Seine-et-Marne. La même espèce est fréquente chez la Pie où elle a été retrouvée dans les Bouches-du-Rhône (Timon-David 1953) et en Indre-et-Loire (R. Ph. Dollfus, 1954). Le nom générique qui lui a été attribué a bien souvent changé au gré des auteurs, en raison des caractères trop imprécis et trop souvent subjectifs qui s'attachent à la définition des genres chez les *Dicrocœliidæ :* c'est ainsi que W. Nicoll (1915) l'a désigné sous le nom de *Platynosomum*; L. Travassos (1944) sous celui de *Lyperosomum*; J. F. Denton et E. E. Byrd (1951) sous celui de *Zonorchis*; R. Ph. Dollfus (1954) sous celui de *Dicrocœlioides.* C'est cette dernière dénomination que j'adopte ici.

Le matériel utilisé dans mes recherches expérimentales provient de la vésicule biliaire d'une Pie tuée au Tholonet (Bouches-du-Rhône) le 13 août 1958. J'ai obtenu le développement en contaminant le Mollusque Pulmoné terrestre *Helicella* (*Helicopsis*) *arenosa* (Ziegler) Rossmässler selon la technique que j'ai décrite précédemment. Les œufs, isolés en dilacérant l'utérus dans du liquide de Ringer ont été étalés sur du papier filtre humide et le tout avalé par les Mollusques. Cinq exemplaires de *D. petiolatum* ont été ainsi utilisés. Le pourcentage d'*Helicella* contaminé dans le lot a atteint 76 %. Des témoins recueillis dans le même gîte étaient indemnes. Voici quels sont les résultats les plus importants qui ont été établis :

1. *Les Sporocystes.* — Il y en a deux générations. Les sporocystes primaires n'ont pas encore été observés dans leurs premiers stades; chez des Mollusques examinés 95 jours après le repas infestant, ils persistent sous forme de tubes cylindriques bourrés de sporocystes secondaires; il est très difficile de les isoler par dissection, car ils se déchirent facilement; chez ces mêmes Mollusques, on observe d'innombrables sporocystes secondaires disséminés dans toute la masse viscérale et dans la cavité palléale. Leur forme est celle d'un sac arrondi ou ovoïde, prolongé à l'un de ses

pôles par un mucron en saillie assez accusé. L'aspect général rappelle la forme d'un citron. Le grand axe mesure en moyenne 500 µ et le diamètre transversal 450 µ.

Ces organismes sont constitués par une double paroi : extérieurement une couche cellulaire (environ 10 µ) qui s'épaissit beaucoup dans la région qui correspond au mucron antérieur. Intérieurement, une enveloppe anhiste (endocyste), assez épaisse (8 µ) et plissée, qui délimite la cavité où sont logées les cercaires. Cette cavité est subdivisée en deux loges par un étranglement très accusé de l'endocyste. Il n'existe ni conduit, ni pore génital. L'endocyste est beaucoup plus solide que la paroi propre et se montre très résistant aux tentatives de déchirure ou d'écrasement. Les cercaires sont toujours peu nombreuses (6 à 8 dans chaque sporocyste); leur répartition dans les deux loges est inégale; par exemple : 2 et 5; 3 et 4; 3 et 5; elles sont douées d'une grande activité, avec des mouvements incessants et des contorsions dans toutes les directions. Les sporocystes eux-mêmes se contractent et exécutent des mouvements lents.

2. *Les Cercaires.* — On sait que deux formes de cercaires ont été décrites jusqu'ici chez les Dicrocœliidés (J. A. Patten, 1952). Celles qui nous occupent appartiennent au type à queue courte, arrivant toutes simultanément à maturité dans le sporocyste; leur morphologie est très voisine de celle qui a été décrite pour *Conspicuum icteridorum* Denton et Byrd.

La longueur du corps est voisine de 300 ; la queue constitue une sorte de moignon arrondi à son extrémité, dont la longueur (28 µ) ne dépasse pas la largeur à la base. L'acetabulum (diamètre 75 µ) est situé légèrement en avant du milieu du corps. La ventouse orale, plus longue que large (56 × 36 µ) est armée d'un stylet (22,4 × 5,6 µ) qui présente un renflement un peu en arrière de son extrémité. Le pharynx, assez petit (15,4 µ), est accolé directement à la ventouse orale, sans aucun prépharynx. L'œsophage allongé devient bientôt indistinct, de même que les cæcums.

Un groupe de glandes de pénétration, situé dans la région médiane préacétabulaire est constitué par dix cellules granuleuses avec noyaux volumineux; leurs canaux, groupés en deux faisceaux, se portent en avant vers la base du stylet. Ces cellules sont facilement colorables par le rouge neutre. D'autres glandes se développent latéralement, de part et d'autre de l'acetabulum; le nombre de leurs éléments est difficile à préciser. La vessie, volumineuse, occupe plus du quart postérieur du corps; sa paroi épaisse est formée d'une assise de grandes cellules bourrées de fines granulations. Les principaux canaux excréteurs sont bien visibles et les flammes vibratiles ont pu être observées : j'en ai dénombré douze paires correspondant à la formule $2[(2+2+2)+(2+2+2)]$. Les ébauches génitales sont représentées par deux massifs cellulaires reconnaissables en arrière de l'acetabulum.

3. *Émission des Sporocystes.* — Les sporocystes secondaires parvenus dans la cavité palléale du Mollusque sont expulsés régulièrement, enrobés dans un enduit muqueux et disséminés sur les feuilles ou sur le sol humide. Le processus est analogue à celui qui a été décrit par J. A. Patten chez *Conspicuum.* Chaque boule rejetée correspond à un seul sporocyste. J'ai pu contrôler le rythme d'expulsion chez des *Helicella* maintenus en boîtes de Pétri tapissées de papier filtre humide. L'émission a lieu aussi bien le jour que la nuit, à une cadence variable depuis un seul sporocyste jusqu'à une vingtaine en 12 h; elle s'arrête si l'atmosphère se dessèche. Le dépôt peut avoir lieu isolément ou par paquets de 2 à 10, souvent accompagnés de granulations urinaires.

La survie du sporocyste et des cercaires qu'il contient ne paraît pas être de très longue durée dans les conditions expérimentales : 24 h après l'émission, les cercaires sont encore très actives, avec des mouvements incessants; mais au bout de 48 h, la paroi du sporocyste devient opaque et les mouvements s'arrêtent. A ce moment, l'observation soigneuse des cercaires ne permet plus de déceler les battements des flammes vibratiles. Il est probable que la durée de la survie dans la nature est conditionnée par les facteurs météorologiques (état hygrométrique en particulier), mais elle ne doit pas être très prolongée.

Cette dissémination des sporocystes sur des feuilles et sur le sol humide suggère avec évidence qu'un second hôte intermédiaire doit intervenir dans le cycle de *D. petiolatum*; il est probable qu'un Arthropode est en cause et c'est dans cette direction que les recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essais d'adaptation à la Souris blanche de la rickettsie agent de la maladie bleue de* Melolontha melolontha *L. : voie pulmonaire et voie buccale.* Note de M. **Paul Giroud**, Mme **Nicole Dumas** et M. **Bernard Hurpin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'adaptation à la Souris blanche par voie pulmonaire de la rickettsie de la maladie bleue a été réalisée à partir de l'hémolymphe d'une larve L_3 de *Melolontha hippocastani* malade récoltée dans la nature et à partir du tissu adipeux d'une larve L_3 de *M. melolontha* infectée en laboratoire. Par contre, l'adaptation à la Souris blanche par voie buccale à partir d'une larve L_3 de *M. hippocastani* semble plus difficile.

Nos premiers essais d'isolement de souches eurent lieu à partir d'une larve stade L_3 de *Melolontha hippocastani* F. atteinte de maladie bleue, ramassée en décembre 1957 sur le sol de la forêt de Fontainebleau par M. Jacquiot, Ingénieur des Eaux et Forêts.

Des frottis d'hémolymphe, colorés au Macchiavello, montrèrent des plages rouges intracellulaires et quelques bâtonnets très courts rouges.

C'est à partir de ce *Melolontha* qu'on isola la première souche L 20 sur poumon de souris. L'hémolymphe fut ponctionnée dorsalement au niveau de l'antépénultième stigmate et fut inoculée par voie nasale à des souris qui furent malades très rapidement et moururent en 6 à 8 jours. On obtient une culture de bâtonnets presque punctiformes, colorés en majorité en bleu au Macchiavello, quelques-uns en rouge. Au May Grünwald-Giemsa, outre des points, on observe des formes variées en anneaux, en bague avec chatons évoquant le polymorphisme des péri-pneumoniales ou des néo-rickettsies. On fit ainsi 22 passages de souris à souris dont 11 en série, deux fois 4 en série et une fois 3.

Tous ces passages durent être faits en présence de pénicilline et de streptomycine, le prélèvement de l'hémolymphe sur le ver vivant pouvant difficilement être stérile.

Le cadavre du même ver blanc fut donné en nourriture à deux souris; au 9ᵉ jour après le repas infectant, l'autopsie d'une des souris nous permit d'observer une rate congestionnée, dont les frottis présentaient quelques points colorés en rouge au Macchiavello.

Les organes de cette souris furent passés « per os » à deux autres souris; l'une d'elles ne fut pas malade, l'autre légèrement atteinte au bout de 20 jours, fut sacrifiée et des frottis de la rate grosse et congestionnée ne montrèrent que de rares éléments punctiformes rouges et bleus. L'adaptation par cette voie semble donc plus difficile, il est vrai que les frottis d'hémolymphe n'avaient pas montré une culture rickettsienne aussi riche que celle obtenue par la suite en laboratoire par passages expérimentaux sur le stade L_3 de *M. melontha.*

C'est à partir de telles larves inoculées en laboratoire qu'on isole la seconde souche M 21. Ayant par ailleurs étudié sur frottis d'organes de ver blanc la localisation rickettsienne, nous avons inoculé par voie nasale à des souris les organes de ver blanc les plus contaminés.

Le tissu adipeux antérieur nous donna une souche qui tue la souris en 4 à 6 jours et cultive abondamment sur le poumon de souris. Au Macchiavello elle se présente sous forme de bâtonnets très courts, presque punctiformes en général bleus, quelquefois rouges, toujours isolés; la disposition en chaînette si fréquente sur les frottis riches faits à partir du ver, ne se retrouve jamais sur le poumon de souris. Au May-Grünwald-Giemsa on observe un polymorphisme accentué : filaments assez longs flexueux, points, anneaux, bagues avec châtons, virgules.

On fit six passages successifs avec antibiotiques, mais en raison de la richesse des passages et de leur rapidité on put à partir du quatrième de cette série faire trois passages sans antibiotique.

Cet isolement est particulièrement intéressant puisqu'il confirme la localisation rickettsienne dans une substance grasse, fait que nous avons constaté pour les rickettsies classiques dans *Tenebrio molitor* et *Bombix mori* inoculés expérimentalement. C'était non seulement la localisation la plus fréquente mais nous avions montré que la rickettsie du typhus épidémique *R. prowazeki* pouvait aussi se conserver dans ces milieux. D'autre part, nous avons été complètement incapables de mettre en évidence des anticorps dans l'hémolymphe et dans le jus de broyat par la méthode la plus sensible, celle de microagglutination, que nous utilisons depuis 1941 (1).

Dans les mêmes conditions, les tubes de Malpighi, le système nerveux et l'hémolymphe du ver blanc qui nous permit d'isoler la souche M 21, donnèrent lieu à un passage positif; le second ne put malheureusement être suivi.

(1) P. Giroud et C. Ciaccio, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 17; C. Ciaccio et P. Giroud, 6e *Congrès inter. Microb.*, Rome, 1953.

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition de cancers greffés à des souris par l'injection de produits microbiens.* Note de MM. **Louis Chedid**, **Georges Rudali**, **Fernand Boyer** et Mlle **Monique Parant**, présentée par M. Robert Courrier.

L'endotoxine typhique (antigène somatique d'une souche « lisse » de *Salmonella typhi*) s'oppose à la croissance des tumeurs greffées, sans manifester de toxicité, chez des souris traitées avec de la cortisone. L'extrait acido-soluble d'un mutant « rugueux » de *S. typhi* (souche R 2), dépourvu d'antigène O et faiblement toxique, produit les mêmes effets, avec ou sans cortisone.

L'action antitumorale de l'endotoxine typhique (antigène somatique O). signalée depuis longtemps a conduit à de nombreuses tentatives cliniques, Cependant, comme il est admis en général que son action freinatrice est liée à sa toxicité, les perspectives thérapeutiques de cette méthode sont limitées (1), (2). Il a été montré [Chedid, Boyer et Saviard, 1951 (3)] que certains corticoïdes ont une action anti-endotoxique. Nous avons donc essayé de faire régresser des tumeurs greffées de souris, protégées contre l'intoxication, par un traitement à la cortisone.

L'endotoxine utilisée a été extraite d'une souche « lisse » de *Salmonella typhi* (Ty 2), par la méthode de Boivin. De plus, nous avons étudié l'action d'un hydrolysat acido-soluble provenant d'un mutant « rugueux » (souche R 2), dix fois moins toxique pour la souris que le précédent et ne contenant pas l'antigène O (4). Nous ne rapporterons ici que deux des expériences poursuivies depuis deux ans.

Expériences. — Les souris utilisées, de sexe mâle (pesant environ 20 g au début de l'expérience) quoique non consanguines proviennent toutes de chez un seul éleveur. Toutes reçoivent dans la cuisse droite 0,25 ml d'un liquide ascitique d'Ehrlich dilué, contenant finalement 10 000 (à 120 souris) ou 100 000 cellules (à 180 souris). Dans les jours qui suivent, une tumeur se développe au point d'inoculation, tumeur palpable dès le quatrième jour. A cette date on commence le traitement par des injections sous-cutanées [3]. Les souris sont distribuées alors par lots de vingt.

A. Témoins. — Il existe plusieurs groupes de témoins :

a. Un lot ne recevant aucun traitement (T);

b. Des lots recevant un mélange d'antibiotiques [4] (1000 unités d'extencilline et 1 mg de streptomycine), soit une fois (T. A. 1), soit trois fois (T. A. 3) par semaine;

c. A d'autres témoins on injecte, outre les antibiotiques, 0,5 mg de cortisone, soit une fois (A. C. 1), soit trois fois (A. C. 3) par semaine.

B. Animaux traités par des produits bactériens. — *a. Endotoxine* (Ty 2). — Les souris de ces lots reçoivent en plus de l'association (antibiotiques et cortisone), 0,1 mg d'endotoxine extraite de *Salmonella typhi*, une fois (A. C. Ty 1), trois fois (A. C. Ty 3) ou cinq fois (A. C. Ty 5) par semaine.

b. Extrait de la souche rugueuse (R 2). — Enfin 80 souris réparties en quatre lots, reçoivent 0,5 mg d'extrait de la souche rugueuse R 2, soit seul, sans autre traitement à raison de trois (R 3) ou de cinq injections (R 5) par semaine, soit en associant comme précédemment, cet extrait à l'hormone et aux antibiotiques trois fois (A. C. R 3) ou cinq fois (A. C. R 5) par semaine.

La prolifération tumorale est évaluée en mesurant l'augmentation du volume du membre, immergé dans un pléthysmomètre à eau.

Les résultats obtenus le 14e jour après l'inoculation sont consignés dans le tableau ci-contre. Les chiffres de la colonne Vt/Vn indiquent le rapport du volume moyen de la cuisse tumorale avec celui de la cuisse normale.

Les trois dernières colonnes indiquent les pourcentages d'inhibition par rapport aux témoins sans cortisone (*a*) ou avec cortisone (*b*) des groupes correspondants ainsi que la probabilité d'erreur calculée d'après les tables de Student (p).

Ce tableau montre, que :

1° les antibiotiques seuls ne produisent aucune inhibition;

2° la cortisone provoque un ralentissement significatif du développement, à condition d'être administrée trois fois par semaine;

3° l'endotoxine (Ty 2) associée à l'hormone — et de ce fait bien tolérée — inhibe la croissance des carcinomes, même injectée une fois par semaine; l'effet est encore plus net avec trois injections hebdomadaires;

4° l'extrait de la souche R 2 en dépit de sa très faible toxicité, due à l'absence de l'antigène somatique O, possède une puissance inhibitrice égale à celle de l'endotoxine Ty 2. On voit, d'après le tableau, que cet extrait, même sans adjonction de l'hormone et des antibiotiques, est un inhibiteur marqué pour la tumeur étudiée. Cinq injections hebdomadaires n'élèvent pas la mortalité.

				Inhibition			
				(a)		(b)	
Inoculat.	Traitement.	Nombre d'animaux.	$\frac{Vt}{Vn}$.	%.	p.	%.	p.
	T. A. 1	20	5,58	–	–	–	–
	A. C. 1	20	5,23	4,5	–	–	–
10^4	A. C. Ty 1	20	2,15	51	< 0,01	49,5	< 0,01
Cellules d'Ehrlich	T. A. 3	20	4,8	–	–	–	–
	A. C. 3	20	2,86	40	< 0,01	–	–
	A. C. Ty 3	19	1,69	65	< 0,01	40	< 0,01
	T	20	11	–	–	–	–
	T. A. 3	20	10,5	–	–	–	–
	R 3	20	5,8	47	< 0,01	–	–
10^5	R 5	19	6	45,5	< 0,01	–	–
Cellules d'Ehrlich	A. C. 3	19	7,2	31	< 0,01	–	–
	A. C. Ty 5	18	6	45,5	< 0,01	17	< 0,01
	A. C. R. 3	20	6,7	39	< 0,01	7	< 0,2
	A. C. R. 5	20	5,16	52,5	< 0,01	28	< 0,01

Le 21[e] jour, toutes les souris ayant reçu 10 000 cellules d'Ehrlich et chez lesquelles on constate la présence des tumeurs sont sacrifiées. La pesée individuelle des tumeurs prélevées confirme les résultats notés le 14[e] jour : inhibition marquée de la croissance tumorale après traitement par l'endotoxine et à un degré moindre chez les animaux ayant reçu l'hormone seule trois fois par semaine. De plus, on doit souligner, que 7 des 40 souris traitées par l'endotoxine restèrent définitivement guéries. Parmi les 33 autres animaux positifs de ce groupe, des tumeurs se sont développées chez trois très tardivement. Chez tous les 80 témoins ayant reçu des antibiotiques avec ou sans cortisone, se sont développées des tumeurs en quelques jours, à l'exception d'un seul — groupe cortisone — chez lequel le carcinome est apparu cependant après la troisième semaine ([7]). Avec l'inoculation de 100 000 cellules d'Ehrlich cependant la cancérisation fut de 100 % dans tous les lots.

Des résultats analogues furent obtenus chez des souris de lignée XVII, auxquelles est greffé un lymphosarcome spécifique à cette lignée.

Soulignons qu'il s'agit seulement dans ce travail de résultats obtenus avec des tumeurs greffées. On sait que dans ce cas, l'inhibition réalisée n'a pas une spécificité aussi étroite que celle mise en évidence avec des

tumeurs spontanées. Ces réserves étant faites, il nous paraît utile d'insister sur la dissociation qui existe entre le pouvoir toxique et l'action antitumorale réalisée. Des recherches sont en cours concernant l'activité de ces mêmes produits sur les leucémies spontanées (lignée AK). Elles seront rapportées ultérieurement.

(1) J. W. Hollcroft et W. W. Smith, *J. Nat. Canc. Inst.*, 21, 1958, p. 311.

(2) H. S. Creech, M. A. Hamilton et I. C. Diller, *Cancer Res.*, 8, 1948, p. 318-329.

(3) L. Chedid, F. Boyer et M. Saviard, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 713.

(4) L. Chedid et F. Boyer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2937.

(5) 0,5 mg d'endotoxine Ty 2 et 5 mg d'extrait R 2 injectés par voie intrapéritonéale constituent la dose léthale 100 pour la souris. Par voie sous-cutanée ces produits sont environ cinq fois moins toxiques.

(6) Les antibiotiques sont administrés pour lutter contre les infections secondaires.

(7) La comparaison de ces groupes d'après le test du χ^2 est hautement significatif ($p < 0,001$).

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France, Institut du Radium, Institut Pasteur.*)

La séance est levée à 16 h.

L. B.

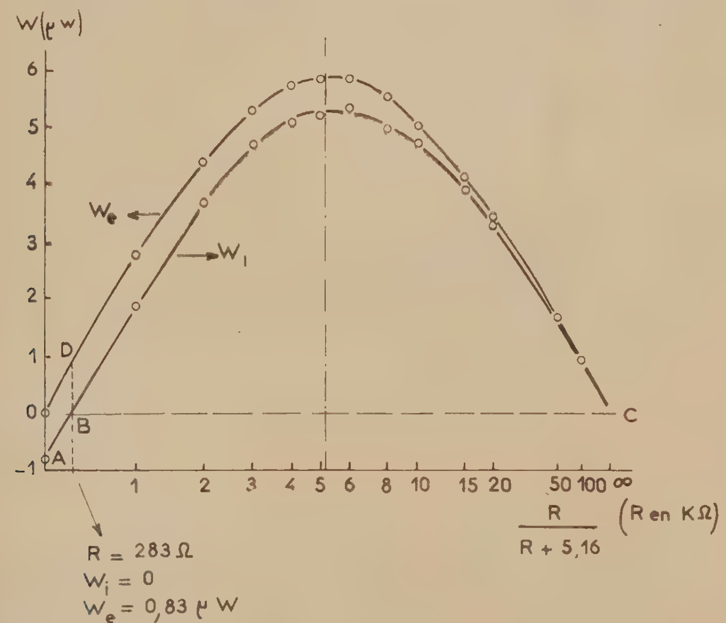
ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 1er décembre 1958.)

Note présentée le 24 novembre 1958, de Mme *Dhetty Blet-Talbot*, Mise en évidence par méthode microcalorimétrique d'un nouveau phénomène à l'intérieur des photopiles au sélénium :

Page 1971, entre la 5e et la 6e lignes en remontant, la figure suivante a été omise :



Comparaison entre la variation de l'énergie externe et la variation de l'énergie interne en fonction de la résistance de charge.

(*Comptes rendus* du 1er décembre 1958.)

Note présentée le 10 novembre 1958, de M. *Pierre Nithollon*, Abaques donnant les caractéristiques principales des monochromateurs à lames cristallines courbées pour rayons X :

Page 2021, 6e ligne en remontant, *au lieu de* des la forme, *lire* de la forme.

» 2023, 1re ligne, *au lieu de* (*) Séance du 17 novembre 1958, *lire* (*) Séance du 10 novembre 1958.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1958.

(*Suite et fin.*)

Substituent effects in thiophenes with particular regard to 3-substituted compounds, by SALO GRONOWITZ. Thèse, in *Arkiv för Kemi*, Band 13, nr 32. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Oken und Göttingen von HERMANN BRÄUNING-OKTAVIO, in *Ber. Naturf. Ges. Freiburg in Br.*, 48, Heft 1, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Oligo-éléments des végétaux cultivés, par DIDIER BERTRAND, in *Qualitas plantarum et materiæ vegetabiles*. Vol. III-IV. Den Haag, Uitgeverij Dr W. Junk, 1958; 1 fasc. 24 cm.

La nature au Maroc. II. Algues de la côte atlantique marocaine, par Mme P. GAYRAL. Préface de PIERRE DANGEARD. Rabat, 1958; 1 vol. 19 cm.

Mémoire des travaux scientifiques (1900-1958), par ANDRÉ POPOVICI BAZNOSANU. Bucuresti, Litografia si tipografia Min. Inv. sc Culturii, 1958; 1 fasc. 24 cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1958.

Proceedings of the symposium on the stress measurements for bridge and structures, compiled by JAPAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS and ARCHITECTURAL INSTITUTE OF JAPAN. Tokyo, Japan Society for the Promotion of Science, 1957; 1 vol. 25,5 cm.

Cosmic distance scale. A conference sponsored by the National science foundation and the University of Virginia, Charlottesville, Virginia, April 5-7, 1956; edited by A. BLAAUW and A. B. UNDERHILL. Reprinted from THE ASTRONOMICAL JOURNAL, vol. 63, n° 5, 1958; 1 fasc. 27 cm.

Annuaire pour l'An 1959 publié par le BUREAU DES LONGITUDES, avec un *Supplément pour l'An* 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 19 cm.

Collection de monographies sur la théorie des fonctions. Le calcul différentiel dans les espaces de Banach, par ARISTOTLE D. MICHAL. Traduit de l'Anglais par EDITH

Mourier. Préface de Maurice Fréchet. Vol. I. *Fonctions analytiques. Équations intégrales.* Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

Exercices d'analyse, par Gaston Julia. Tome II, fasc. I et tome III, fasc. I. Deuxième édition. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 2 vol. 24 cm.

Nouvelles tables numériques pour les fonctions usuelles de l'analyse, par Léon Flavien. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 21 cm.

Monographies Dunod. Physique des gaz complètement ionisés, par Lyman Spitzer, Jr. Traduit par Jacques-E. Blamont. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 17 cm.

Id. *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, par Jean-L. Delcroix. Préface de Yves Rocard. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 17 cm.

Chaleur et thermocinétique (*Exercices et problèmes résolus*), par Victorin Charles. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25 cm.

Collection *Science et technique d'aujourd'hui. Statistique appliquée à la biologie expérimentale. La planification de l'expérience et l'analyse des résultats*, par Lucien Lison. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 21 cm.

Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire. N° 52. *Majâbat Al-Koubrâ. Contribution à l'étude de l'*Empty quarter *Ouest-Saharien*, par Théodore Monod. Dakar-IFAN, 1958; 1 vol. 27 cm.

Tables de constantes et données numériques. 9. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel.* II. *Triterpènoïdes*, par Jean-Paul Mathieu et Guy Ourisson. Préface de Léopold Ruzicka. Paris, Londres, New York, Los Angeles, Frankfurt, Pergarnon Press; 1 vol. impression photo-mécanique, 27,5 cm.

Éphémérides nautiques pour l'An 1959. Ouvrage publié par le Bureau des Longitudes spécialement à l'usage des marins. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 27 cm.

Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources. *Dixième anniversaire* 1948-1958. De Fontainebleau à Athènes et Delphes. Bruxelles, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Les variations des diamètres céphaliques chez le jeune adulte français; étude statistique. Études entre moyennes et écarts-types, corrélations des caractères entre eux et avec les indices, décomposition en facteurs, par Pierre Vassal et Henri Pineau, in *Bulletin de la Société d'anthropologie*, T. IX, Xe série, 1958; 1 tirage à part, 24,5 cm.

Société chimique de France, *Célébration du centenaire de sa fondation, 16-17 juillet* 1957. Paris, Au siège de la Société, 1958; 1 vol. 27 cm.

Congrès géologique international, Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique internationale.* Vol. I. *Europe*, sous la direction de Pierre Pruvost. Fasc. 2 *c* : *Suède*, par Nils H. Magnusson. Fasc. 3 *a* : *Angleterre*, *Pays de Galles*, *Écosse*, par W. F. Whittard et S. Simpson, fasc. 3 à XII : *Paléogène*, par D. Curry. Fasc. 5 : *Allemagne*, fasc. 5 *b* : *Dévonien*, par F. Kutscher et H. Schmidt. Fasc. 5 : *Allemagne*, fasc. 5 *h* 1 : *Tertiaire Allemagne du Nord*, par W. Hinsch. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 4 vol. 24 cm.

Id. Vol. II. *U. R. S. S.* sous la direction de B. K. Likharev. Fasc. 3, lettres S à Z. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc national Albert.* Mission d'études vulcanologiques. Fasc. 3 : *Le volcan Mugogo*, par MARCEL A. P. VERHAEGHE. Mission J. de Heinzelin de Braucourt (1950). Fasc. 5 : *Les ossements humains du gîte mésolithique d'Ishango*, par FRANÇOIS TWIESSELMANN. Deuxième série, fasc. 6 : 1. *Acariens parasites des fosses nasales d'oiseaux*, par A. FAIN; 2. *Two new Rhadinomerus* (Curculionidæ), by Sir GUY A. K. MARSHALL; 3. *Nématode de Passalide*, par JEAN THÉODORIDÈS. Deuxième série, fasc. 7 : *Eugrégarines parasites d'Orthoptéroïdes*, par JEAN THÉODORIDÈS, RENÉ ORMIÈRES, PIERRE JOLLIVET. Mission G. F. De Witte (1933-1935), fasc. 91 : 1. *Pygosteninæ*, by H. KISTNER. 2. *Meloidæ*, von ZOLTAN KASZAB. 3. *Culicidæ*, par JOSEPH WOLFS. Fasc. 93 : *Cantharidæ* (Coleoptera cantharoidea), par NOËL MAGIS. Bruxelles, 1958; 6 fasc. 27,5 cm.

Id. *Exploration du Parc national de la Garamba.* Mission H. De Saeger, fasc. 10 : 1. Gattung *Elytrotetrantus, Coleoptera Heterogastra*, fam. *Colydiidæ*; 2. Gattung *Aphanocephalus. Coleoptera Heterogastra*, fam. *Discolornidæ*, von HANS JOHN. Fasc. 50 : 1. *Tropiduchidæ*, par HENRI SYNAVE. 2. *Lophopidæ*, par HENRI SYNAVE. 3. *Tingidæ*, by CARL J. DRAKE. 4. *Pyrgotidæ*, by MARTIN L. AEZEL. 5. *Scoliidæ*, per DELFA GUIGLIA. 6. Genres *Oneilella* et *Osprynchotus*, par JEAN LECLERCQ. 7. *Bombyliidæ*, by ALBERT J. HESSE. Fasc. 52 : 1. *Isoptera*, by VICTOR HARRIS. 2. *Cantharidæ*, par NOËL MAGIS. 3. *Stratiomijiidæ*, von ERWIN LINDNER. Bruxelles, 1958; 3 fasc. 27,5 cm.

Biblioteca matematica. I. *Algebra superioara fundamente : multimi si operatii divizibilitate spatii liniare forme patratice*, de ALEXANDRU FRODA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de zootehnie si medicina veterinara II. *Piroplasme si piroplasmoze.* Vol. II, de CONSTANTIN C. CERNAIANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Gusa Endemica. Distrofia endemica tireopata sub redactia de ST.-M. MILCU. Vol. II. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958; 1 vol. 24 cm.

Monografii de tehnica. VI. *Tehnica masuratorilor in constructiile masive*, de GHEORGHE RUSU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca medicala. X. *Gripa aspecte din problema*, de ADELINA DEREVICI. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'astronomie théorique. *Astrografiki.* (*Graphiques d'étoiles*) *pour les latitudes septentrionales* 80-90°. Moscou, 1957; 1 vol. 53 cm (en langue russe).

Science and History, by DOUGLAS McKIE. An inaugural Lecture delivered at University College London 22 May 1958. London, H. K. Lewis and C° Ltd; 1 fasc. 26 cm.

Université de Paris. *La chimie au* XVIIIe *siècle avant Lavoisier*, par DOUGLAS McKIE, in *Les conférences du Palais de la Découverte*, série D, n° 54; 1 fasc. 18 cm.

René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757), *the Pliny of the eighteenth century*, by DOUGLAS McKIE, in *Science Progress*, n° 180, 1957; 1 fasc. 23,5 cm.

James, Duke of York, F. R. S., by DOUGLAS McKIE, in *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 13, n° 1, juin 1958; 1 fasc. 25 cm.

Fontenelle et la Société royale de Londres, par DOUGLAS MCKIE, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. Paris, Presses universitaires de France, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Bernard Le Bovier de Fontenelle F. R. S. 1657-1957, by DOUGLAS MCKIE, in *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 12, nº 2, décembre 1957; 1 fasc. 25 cm.

On five hitherto unrecorded copies of Jean Rey's essays of 1630, by DOUGLAS MCKIE; 1 tirage à part 25 cm.

The observations *of the Abbé François Rozier* (1734-1793). I, by DOUGLAS MCKIE, in *Annals of Science*, vol. 13, nº 2, June 1957; 1 fasc. 25 cm.

Men and Books in english Science (1600-1700). Part I, by DOUGLAS MCKIE, in *Science Progress*, nº 184, 1958; 1 tirage à part 23,5 cm.

William Harvey et le système veineux, par LOUIS CHAUVOIS. Extrait de *Phlébologie*, 2e année, nº 2, 1958. Paris, L'Expansion; 1 fasc. 24 cm.

Monagas y Beauperthuy el Herœ y el Sabio, por LINO IRIBARREN-CELIS. Separata del *Boletin de la Academia nacional de la Historia*, nº 163, Julio-Setiembre de 1958. Caracas, Imprenta nacional, 1958; 1 fasc. 26 cm.

Studies on some Activities of the Male Accessory Glands, especially the Production of Male Sperm Antagglutin, and their Relations to Fertility, by JAN ERIK KIHLSTRÖM. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Itorija Moskovskogo Universiteta. 1755-1955. Tomes I et II. Moscou, Publications de l'Université, 1955; 2 vol. 29,5 cm (en langue russe).

The Burakan astrophysical Observatory, by L. V. MIRZOYAN, 1958; 1 fasc. 19,5 cm.

Gedenkheft. für Édouard Houdremont, par H. KALLEN, in *Technische Mitteilungen Krupp*, 4, Bd 16, 1958; 1 fasc. 30 cm.

Académie arménienne des sciences. Biourakanskaja astrofizitcheskaja observatorija. E. S. BOUROUNSOUZIAI. *Nekotorye voprosy sinteza elementov radioteknitcheskivh Ousbroïstv* (Quelques questions de synthèse des éléments des systèmes de la radiotechnique). Erevan, Publications de l'Académie arménienne des sciences, 1958; 1 fasc. 25,5 cm (en langue russe).

Beseitigung radioaktiver Abfallsubstanzen, von BERNHARD PHILBERTH, in *Atomkern-Energie*, Heft 11-12. München, Verlag Karl Thiemigkg, 1956; 1 tirage à part, 30 cm.

Académie royale des sciences. *Bulletin des Séances*. Nouvelle série. IV, 1958, 2. *La carence magnésienne dans les palmeraies de la Cuvette centrale congolaise*, par MAURICE FERRAND. Bruxelles, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Tables for Bivariate osculatory Interpolation over a Cartesian Grid, by HERBERT E. SALZER, GENEVIÈVE M. KIMBRO. San Diego, Calif., Convair-Astronautics, s. d.; 1 fasc. 26 cm.

III° Reunion interamericana de fitogenetistas, fitopatologos, entomologos y edafologos, Bogota, D. E.-Colombia. 20 de Junio a 1° de Julio de 1955. Ministerio de agricultura de Colombia, Oficina de Investigaciones especiales, 1958; 1 vol. 24 cm.

Observatoire de Paris. Section d'Astrophysique à Meudon. *Cartes synoptiques de*

la chromosphère solaire et Catalogue des filaments de la couche supérieure. Vol. II, fasc. 2, années 1948 à 1950. Vol. II, fasc. 3, 1951 à 1954. Paris, 1958; 2 fasc. 32 cm.

Charles Mauguin 1878-1958, par JEAN WYART, in *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1958, LXXXI; 1 tirage à part 27 cm.

Les structures inframicroscopiques normales et pathologiques des cellules et des tissus, par ALBERT POLICARD, C. A. BAUD. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 25 cm.

Comité des travaux historiques et scientifiques. *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des Départements tenu à Aix et à Marseille en* 1958. Section des Sciences. Sous-Section de Géologie. *Colloque sur le Miocène.* Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25,5 cm.